

MATRIX-ISOLIERUNG VON CYCLOBUTADIENEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

HANS-GEORG HARTAN
aus Salzburg

Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg

MATRIX-ISOLIERUNG VON CYCLOBUTADIENEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

HANS-GEORG HARTAN

aus Salzburg

Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg



Vom Fachbereich Chemie der PHILIPPS-Universität Marburg/Lahn
als

Dissertation angenommen am	13.4.1976
Tag der mündlichen Prüfung am	28.4.1976
Berichterstatter:	Prof.Dr. G. Maier
Mitberichterstatter:	Prof.Dr. H. Perst

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1973 bis Januar 1976 im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Maier, möchte ich für die Stellung des Themas und die Unterstützung durch zahlreiche Hinweise und Anregungen sehr herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
<u>A Einleitung</u>	1
1 Theoretische Voraussagen	1
2 Bisherige Syntheseveruche in organischen Matrices bei 77 K	4
3 Bisherige Versuche in Edelgasmatrices bei 8 K	7
4 Problemstellung	9
 <u>B Allgemeiner Teil</u>	 11
1 Angewendete Methode	11
1.1 Notwendige Apparaturen	11
1.2 Matrix-Materialien	13
1.3 Eigenschaften der isolierten Moleküle	14
2 Tri-tert.-butyl-cyclobutadien	15
2.1 Vorbemerkung	15
2.2 Photolyse von 2,3,4-Tri-tert.-butyl-cyclopentadienon <u>6</u>	15
2.3 Photolyse von 2,3,5-Tri-tert.-butyl-cyclopentadienon <u>8</u>	20
2.4 Analyse von Di-tert.-butyl-cyclopropenon <u>17</u>	20
2.5 Diskussion der Ergebnisse	22
3 Unsubstituiertes Cyclobutadien	25
3.1 Photolyse von Cyclobuten-dicarbonsäureanhydrid <u>9</u>	25
3.1.1 Vorbemerkung	25
3.1.2 Verlauf der Photofragmentierung	25
3.1.3 Diskussion der Ergebnisse	29
3.2 Photolyse von Corey-Lacton <u>13</u>	31
3.2.1 Vorbemerkung	31
3.2.2 Nacharbeitung der Versuche von Krantz und Chapman	31
3.2.3 Diskussion der Ergebnisse	35
3.3 Photolyse von Cyclopentadienon <u>37</u>	36
3.3.1 Vorbemerkung	36
3.3.2 Darstellung von Cyclopentadienon <u>37</u>	36

	<u>Seite</u>
3.3.3 Diskussion der Ergebnisse	40
3.4 Photolyse von Verbindungen mit dem Tricyclo[4.2.2.0 ^{2.5}]- deca-3,7,9-trien-Ringgerüst	41
3.4.1 Vorbemerkung	41
3.4.2 Belichtung von unsubstituiertem Tricyclo[4.2.2.0 ^{2.5}]deca- 3,7,9-trien <u>44</u>	41
3.4.3 Belichtung von Benzo-tricyclo[4.2.2.0 ^{2.5}]deca-3,7,9- trien <u>46</u>	42
3.4.4 Belichtung von Tricyclo[4.2.2.0 ^{2.5}]deca-3,7,9-trien-7,8- dicarbonsäure-dimethylester <u>12</u>	43
3.4.5 Belichtung von Tricyclo[4.2.2.0 ^{2.5}]deca-3,7,9-trien-7,8- dicarbonsäureanhydrid <u>50</u>	46
3.4.6 Diskussion der Ergebnisse	49
3.5 Photolyse von Masamune-Äther <u>11</u>	49
3.5.1 Vorbemerkung	49
3.5.2 Belichtung von Äther <u>11</u> bei 7 K	50
3.5.3 Diskussion der Ergebnisse	53
3.6 Zur Struktur des unsubstituierten Cyclobutadiens	53
<u>C Zusammenfassung</u>	61
<u>D Experimenteller Teil</u>	63
<u>E Spektren</u>	82
<u>F Literatur</u>	84

A. Einleitung und Problemstellung

1 Theoretische Voraussagen

Das Cyclobutadien-Problem ^[1] harrt nach wie vor seiner endgültigen Lösung. Zwar ist in den letzten Jahren ein Durchbruch insofern gelungen, als es mittels der Matrix-Isoliertechnik möglich geworden ist, das Cyclobutadien und seine einfach substituierten Derivate eingefroren in Matrices bei extrem tiefen Temperaturen monomer zu erfassen. Trotzdem sind noch viele Fragen offen, nicht nur was die Eigenschaften des Cyclobutadiens angeht, sondern auch bezüglich der theoretischen Behandlung dieses Moleküls.

Zwar ist heute allgemein akzeptiert, daß für die hohe Reaktivität von Cyclobutadienen nicht allein die Ringspannung verantwortlich sein kann, die Sonderstellung dieses "Antiaromaten" vielmehr hauptsächlich in den elektronischen Gegebenheiten begründet sein muß. Beredter Beleg hierfür ist die Hückel-Regel ^[2], nach der Cyclobutadien der Prototyp in der Reihe der $4n$ Annulene ist, welche durch die Delokalisation der π -Elektronen im Gegensatz zu den aromatischen $4n+2$ -Systemen destabilisiert ^[3] werden.

Obwohl es vermutlich kaum ein organisches Molekül gibt, über welches mehr theoretische Berechnungen angestellt worden sind als über das Cyclobutadien ^[4], gibt es auch heute noch keine absolut verlässliche theoretische Voraussage über dessen Eigenschaften. Unabhängig von der angewendeten Methode ergibt sich aber immerhin, daß bei einer quadratischen Anordnung der Triplett- gegenüber dem Singulett-Grundzustand merklich begünstigt ist. Übereinstimmend sind Aussagen auch darüber, daß das quadratische Singulett-Molekül (QS) als Folge des Jahn-Teller-Theorems, das einen Zustand geringerer Symmetrie fordert, nicht stabil sein kann. Durch Verzerrung strebt das Molekül eine stabilere Konfiguration an, z. B. eines rechteckigen Singulett-Grundzustands (RS). Ob insgesamt das quadratische Triplett- (QT) oder das rechteckige Singulett-Cyclobutadien stabiler sein müßte, darüber geben die Näherungsmethoden keine exakte Auskunft.

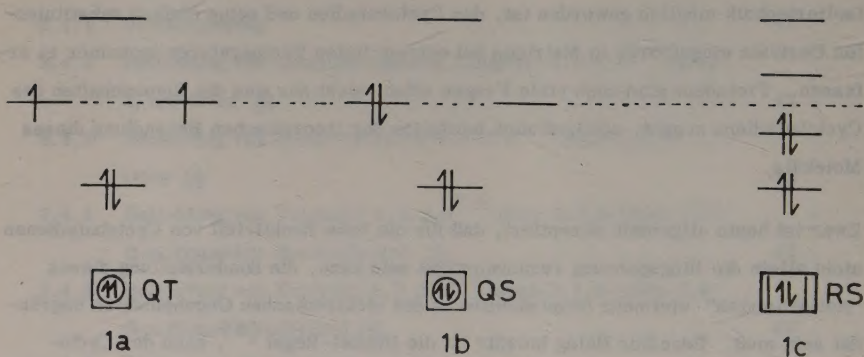


Abb.1: MO-Schemata von Cyclobutadien. QT = quadratisches Triplett-, QS = quadratisches Singulett- und RS = rechteckiges Singulett-Molekül.

Wie schwer sich die Theoretiker tun, ist schon daraus zu ersehen, daß allein im letzten Jahr drei theoretische Arbeiten erschienen sind, die in ihren Aussagen sich gegenseitig widersprechen. Nach einer MINDO/3-Studie von Dewar^[5] soll RS-Cyclobutadien die stabilste Form darstellen. Die Bildungswärme des QT-Moleküls liegt danach 5,9 kcal/mol und die des quadratischen Singulett (QS) um 19 kcal/mol höher (Abb.2). Für den Übergang von QT- in RS-Cyclobutadien ist eine Barriere von wenigstens 2,3 kcal/mol zu überwinden, wahrscheinlich liegt sie - da in diesem Bereich entsprechende Schwingungsübergänge fehlen - bei einem höheren Wert von 3,5 kcal/mol.

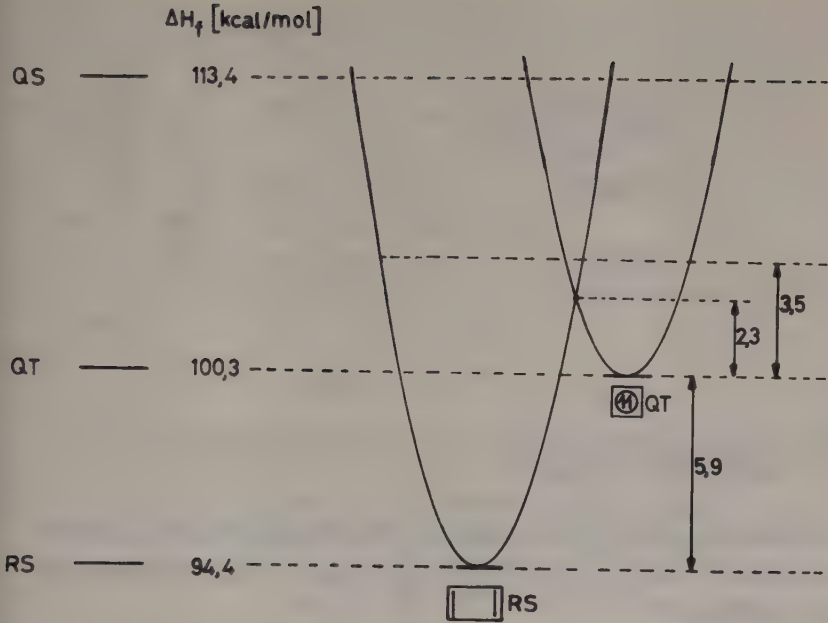


Abb. 2: Energieinhalte der verschiedenen Elektronen-Konfigurationen von Cyclobutadien (nach Dewar ^[5]).

Dieser Betrag entspricht der Schwingungsanregung einer IR-Bande bei $1\,210\text{ cm}^{-1}$. Dagegen kommt Borden ^[6] zu einem ganz anderen Ergebnis. Unter Berücksichtigung von Konfigurations-Wechselwirkung kommt er zu dem Schluß, daß selbst bei quadratischer bzw. effektiv quadratischer Geometrie der S- gegenüber dem T-Grundzustand bevorzugt sein kann (Abb. 3). Das Gesamtbild wird zusätzlich verwirrt dadurch, daß nach neuesten Berechnungen nach Pople ^[7] QT-Cyclobutadien eigentlich am stabilsten sein müßte. Der Autor gesteht aber selbst zu, daß seine Rechnung für Triplett-Moleküle relativ falsche Werte liefert und nimmt deshalb an, daß entgegen dem Rechenergebnis

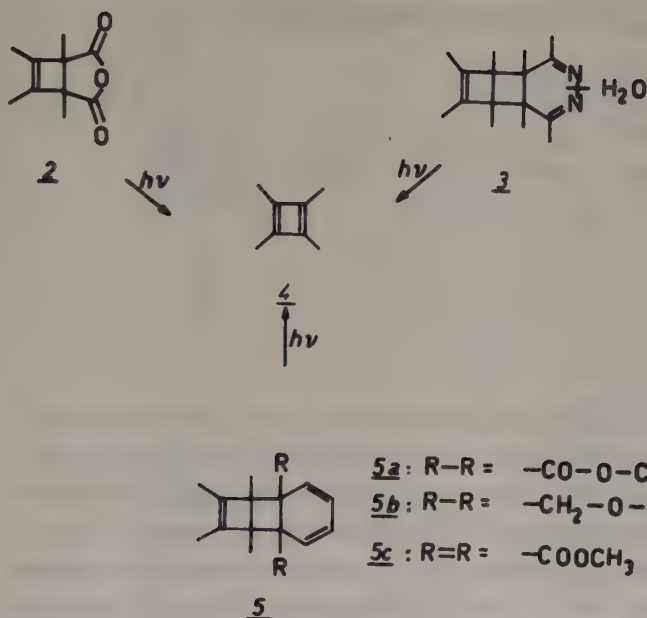
DEWAR :	$RS > QT > QS$
BORDEN :	$QS \approx RS > QT$
POPLE :	$QT > RS > QS$

Abb. 3: Vergleich der Stabilitäten der verschiedenen Cyclobutadien-Sorten nach den neuesten Berechnungen.

die Stabilitätsreihe vielleicht doch umgekehrt werden müßte. Diese divergierenden Aussagen dokumentieren, daß eine Entscheidung letztlich nur durch das Experiment getroffen werden kann.

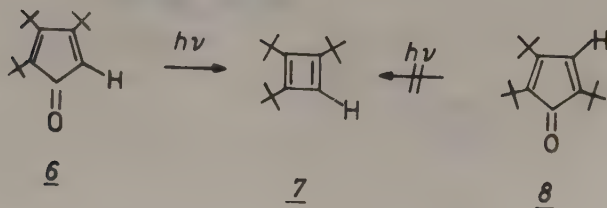
2 Bisherige Syntheseversuche in organischen Matrices bei 77 K

Die Matrix-Isoliertechnik gestattet es, sowohl alkylsubstituierte Cyclobutadiene als auch den Grundkörper selbst als Monomere in Matrices einzufrieren und spektroskopisch zu untersuchen. Auf diese Weise sind von Maier und Mitarbb.^[8] zum ersten Mal alkylsubstituierte Cyclobutadiene nachgewiesen worden. Das Prinzip läßt sich an Hand der Synthese von Tetramethyl-cyclobutadien 4 erläutern. Erforderlich sind Photovorstufen, die sich in eine Matrix einbetten und anschließend photolytisch spalten lassen. Voraussetzung hierfür ist, daß die Ausgangsverbindungen absorbieren, und sich die abzuspaltenden Partnermoleküle (CO_2 , CO oder ein Aromat) durch besonders große Stabilität auszeichnen. So ist es gelungen, ausgehend von den Vorstufen 2, 3 und 5a-5c, das gewünschte Cyclobutadien-Derivat 4 zu erzeugen und dessen Eigenschaften zu studieren.

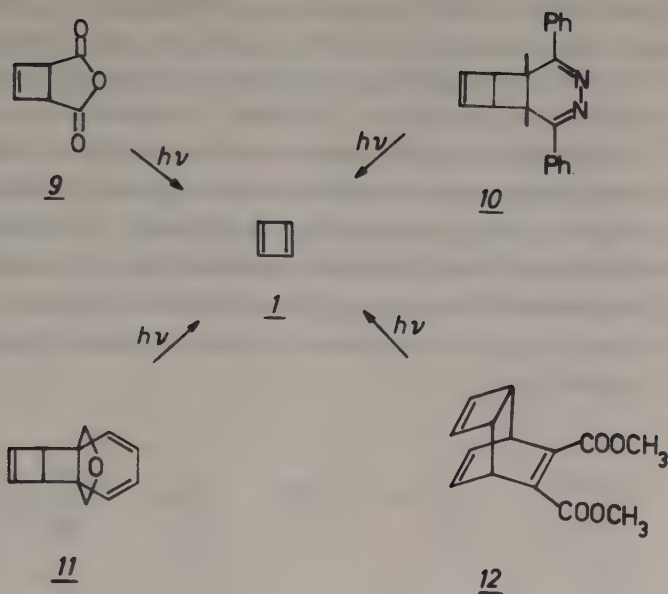


Das so hergestellte Tetramethyl-cyclobutadien ist nur unter Matrix-Bedingungen stabil. Beim Auftauen dimerisiert die Verbindung, sobald die Matrix zu erweichen beginnt. Eine kinetisch sehr viel stabilere Substanz sollte das Tri-tert.-butyl-cyclobutadien 7 sein. Maier und Alzérecca haben deshalb versucht, dieses sterisch gehinderte Cyclobutadien herzustellen. Während die Abspaltung des Anhydrid-Ringes in dem entsprechenden Cyclobuten-dicarbonsäureanhydrid nicht gelingt^[9], ist die Photoeliminierung von CO aus dem Cyclopentadienon 6 möglich^[10]. Überraschend hierbei ist, daß zum einen nur das Stellungsisomere 6 einer CO-Eliminierung unterliegt, während das Cyclopentadienon 8 mit anderer Verteilung der tert.-Butyl-Gruppen

völlig photostabil ist, zum anderen daß die Abspaltung von CO aus 6 unter Bildung des Cyclobutadiens 7 nur unter Matrix-Bedingungen gelingt.



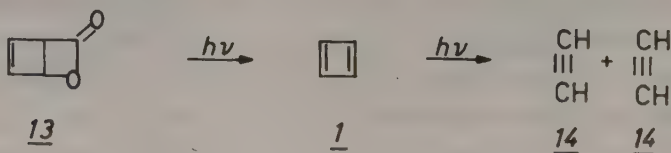
Außer diesen substituierten Cyclobutadien-Derivaten ist auch der unsubstituierte Grundkörper 1 durch Belichtung geeigneter Photovorstufen in einer organischen Matrix als Monomeres faßbar. Die Arbeitsgruppe von Masamune ^[11] hat hierfür den Äther 11, Hedaya und Mitarbb. ^[12] haben den Ester 12 eingesetzt, Maier und Mitarbb. ^[13] sind von dem Anhydrid 9 und dem Heterocyclus 10 ausgegangen. Alle Vorstufen geben, wenn z. T. auch nur in sehr geringen Ausbeuten, monomeres Cyclobutadien 1, nachgewiesen durch die Bildung des Dimeren 1 beim Aufwärmen der Matrices.



3 Bisherige Versuche in Edelgasmatrices bei 8 K

Organische Matrices haben nicht nur den Nachteil, daß im Routinebetrieb bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs gearbeitet wird, die auf diese Weise zu erhaltenen Informationen sind auch dadurch beschränkt, daß - bedingt durch die Eigenabsorptionen des Matrix-Materials - nur Ausschnitte des IR-Gebietes für spektroskopische Studien genützt werden können.

Einen entscheidenden Fortschritt - zumindest was das unsubstituierte Cyclobutadien betrifft - haben deshalb die Arbeiten von Krantz ^[14] und Chapman ^[15] gebracht: Beide haben die Matrix-Isoliertechnik mit Hilfe von Argon bei 8 K, für deren Anwendung sie früher als wir die notwendigen Tieftemperatur-Anlagen zur Verfügung hatten, zur Isolierung von Cyclobutadien 1 eingesetzt. Ausgehend von dem von Corey ^[16] schon früher dargestellten und als potentielle Cyclobutadien-Vorstufe erkannten Lacton 13 ist es den amerikanischen Forschern gelungen, Cyclobutadien monomer in Argon zu isolieren und sein IR-Spektrum zu messen. Die Bildung des bekannten Dimeren beim Auftauen, die Sekundärspaltung bei längerem Belichten in Acetylen 14 und ergänzende Untersuchungen an deuterierten Derivaten von 13 ^[17] lassen keine Zweifel daran, daß das gemessene IR-Spektrum tatsächlich dem Cyclobutadien 1 zuzuordnen ist.

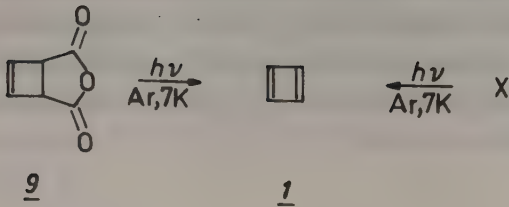


Die von Krantz und Chapman ^[14,15] registrierten IR-Spektren fordern für das Cyclobutadien eine quadratische Struktur, weil nur dann Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten IR-Banden (Molekül mit D_4 h-Symmetrie) besteht (Abb.4).

KRANTZ	CHAPMAN	D_4 h ber.
—	3040	3000
1238	1240	1236
653	650	661
573	570	576

Abb.4: IR-Spektren von Cyclobutadien 1 [cm^{-1}].

unterschiedlicher Vorstufen in Abhängigkeit von den Acceptor-Eigenschaften der abgespaltenen Partnermoleküle verschiedene Cyclobutadien-Spezies auftreten können.



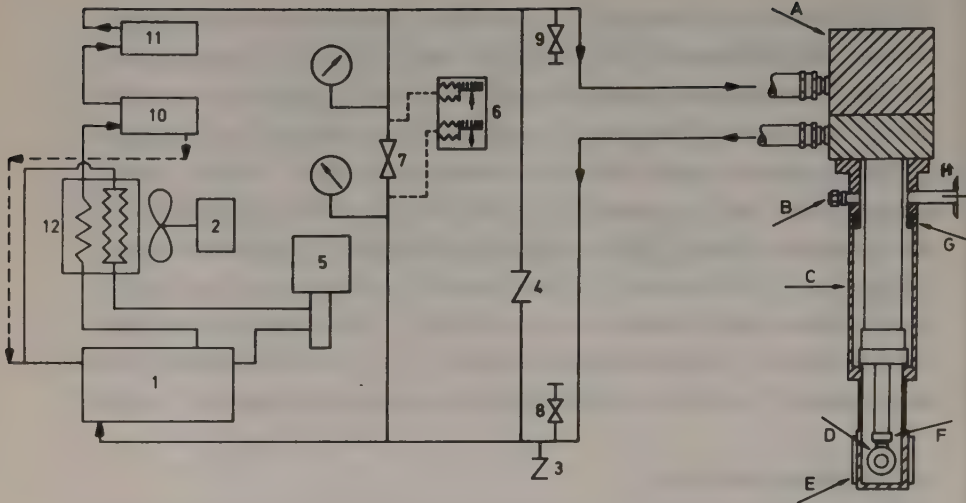
B. Allgemeiner Teil

1 Angewendete Methode

Die Edelgasmatrix-Isoliertechnik ^[19] gestattet es, extrem reaktive Substanzen zu isolieren und spektroskopisch zu untersuchen. Dabei werden die interessierenden Moleküle in sehr geringer Konzentration und extrem tiefer Temperatur (meist 7-8 K) in einer festen inerten Edelgasmatrix eingefangen. Eine Diffusion der eingefrorenen Spezies ist wegen der hohen Viskosität der Matrix nicht möglich. Edelgase bieten zudem den Vorteil, daß der gesamte IR-Bereich offen ist. Sollen die Vorstufen in der Matrix gespalten werden, bietet sich praktisch ausschließlich die photochemische Induktion an. Da die Belichtung zu jedem Zeitpunkt unterbrochen und das Resultat spektroskopisch geprüft werden kann, ist es möglich, auf bequemen Wege Informationen über Bildung, Eigenschaften und Stabilität (z.B. gegen photochemische Sekundärspaltungen) von unter Normalbedingungen nicht zugänglichen Spezies zu erhalten.

1.1 Notwendige Apparaturen

Die Entwicklung der Matrix-Isoliertechnik hängt eng mit der Verfügbarkeit geeigneter Kühlaggregate zusammen. Will man Edelgas-Matrices erzeugen, so kommen als Kühlmittel praktisch nur flüssiger Wasserstoff oder flüssiges Helium in Frage. Die damit verbundenen Sicherheitsrisiken sind bisher einer weiteren Verbreitung der Matrix-Methode im Wege gestanden. Alle diese Hindernisse sind jedoch in den letzten fünf Jahren durch die Entwicklung kompletter und absolut betriebssicherer Anlagen beseitigt worden. Es gibt inzwischen Geräte, bei denen die Kryostaten mit einem geschlossenen Heliumkreislauf verbunden sind und somit die Handhabung von flüssigem Wasserstoff oder Helium entfällt. Innerhalb von etwa einer Stunde kann der Kühlkopf auf etwa 7 K gebracht werden. Diese Betriebstemperatur kann auch aufrecht erhalten werden, wenn - wie z.B. während einer Belichtung - eine gewisse Wärmebelastung (bis zu etwa 1 Watt) auftritt. Voraussetzung ist ein sehr gutes Vakuum (möglichst weniger als 10^{-5} Torr) zwischen Meßkopf und äußerem Mantel (Abb.5).

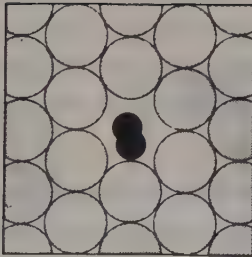


- | | |
|--|----------------------------|
| 1. Kompressor | A Expander |
| 2. Ölpumpe | B Elektronik |
| 3. Überdruckventil gegen die Atmosphäre | C Vakuumanteil |
| 4. Überdruckventil zwischen Über- und Unterdruck | D Probenhalter |
| 5. Überdruckschalter | E Spektroskopische Fenster |
| 6. Unterdruckschutzschalter | F Kühlfinger |
| 7. By-Pass-Ventil | G O-Ring Abdichtung |
| 8. Helium-Füll-Ventil | H Vakuumausgang |
| 9. Helium-Ablass-Ventil | |
| 10. Ölseparator | |
| 11. Adsorber | |
| 12. Wärmeaustauscher | |

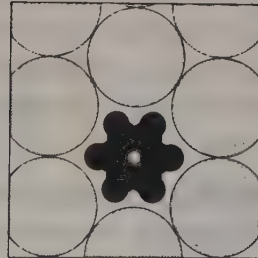
Abb. 5: Schematische Darstellung eines Kühlsystems mit geschlossenem Helium-Kreislauf (Displex Closed Cycle Refrigeration System).

1.2 Matrix-Materialien

Es werden hauptsächlich Edelgase und hierbei insbesondere Argon, seltener auch Stickstoff und andere Gase wie CO usw., verwendet ^[20]. Die Gitterenergie der Materialien muß relativ klein sein, damit die Wechselwirkung mit den eingeschlossenen Spezies möglichst gering ist. Die isolierten Gastmoleküle verdrängen einzelne Edelgasatome in dem gemäß dem Prinzip der dichtesten Kugelpackung aufgebauten Gitter (Abb. 6). Bei genügend tiefer Temperatur - im allgemeinen unterhalb der Hälfte der Schmelztemperatur - ist die Matrix hart genug, um keine Diffusion der Gastmoleküle zuzulassen.



C_2 in Argon



C_6 in Krypton

Abb.6: Schematische Darstellung der Matrix-Isolierung.

1.3 Eigenschaften der isolierten Moleküle

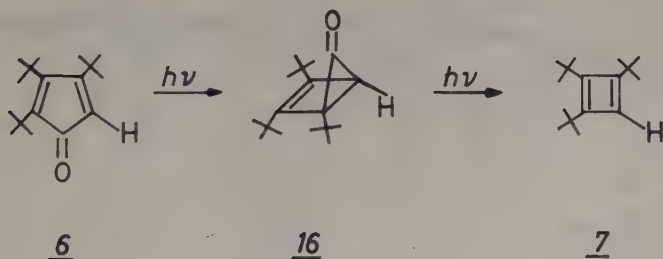
Selbst Edelgase sind nicht ohne Einfluß auf die spektralen Eigenschaften der eingebetteten Gastsustanzen, so daß bei der Matrix-Spektroskopie ähnlich wie in Lösung spektrale Bandenverschiebungen auftreten können. Während im Regelfall Spektren erhalten werden, die denen im Gaszustand gleichen, gibt es doch einige wenige Effekte, die das Aussehen der Spektren beeinflussen können ^[21].

- a. Unterschiedliche Einbauplätze: Die Norm ist, daß ein Gastmolekül an einen Platz eingebaut wird, an dem ein oder mehrere Matrix-Moleküle aus dem Gitter verdrängt wurden. Daneben gibt es aber auch Hohlräume zwischen den kugelförmigen Edelgas-Atomen, die eventuell ebenfalls ein Molekül - sofern dieses klein genug ist - aufnehmen können. Da die zwischenmolekularen Kräfte aber von der Art der Einbauplätze abhängen, kann es zu vielfachen Banden im IR-Spektrum kommen.
- b. Rotationen: Die in einer Matrix bei 7 K eingeschlossenen Moleküle sitzen im allgemeinen so fest, daß Rotationen nicht mehr möglich sind. Aus diesem Grund erhält man bei genügend tiefen Temperaturen sehr scharfe IR-Banden. Veränderungen im Spektrum können auftreten, wenn Rotationen entweder durch Temperaturerhöhung oder durch Wahl eines Matrix-Materials, das genügend große Hohlräume bietet, erlaubt werden.
- c. Matrix-Verschiebungen: Bei idealer Isolation sind die spektralen Eigenschaften des Gastmoleküls nur abhängig von dessen Wechselwirkung mit der Matrix. Diese hängt ab von der gewählten Atomsorte; beim Wechsel des Matrix-Materials können demnach geringe Frequenzverschiebungen auftreten, die zudem Einblick in die Natur der Wechselwirkungskräfte zwischen Gast- und Wirtsmolekülen erlauben.
- d. Aggregationen: Um eine gute Isolation der Gastmoleküle zu haben, muß das Verhältnis von Matrixbildner und isolierter Substanz möglichst groß sein, d.h. auf ein Gastmolekül sollten wenigstens 1000 Edelgasatome kommen. Ist das Verhältnis Matrix/Substanz zu klein, können Aggregate zwischen Gastmolekülen gebildet werden, die sich zusätzlich zu den Monomeren in der Matrix einlagern. Die IR-Spektren werden dadurch sehr viel komplizierter.

2 Tri-tert.-butyl-cyclobutadien

2.1 Vorbemerkung

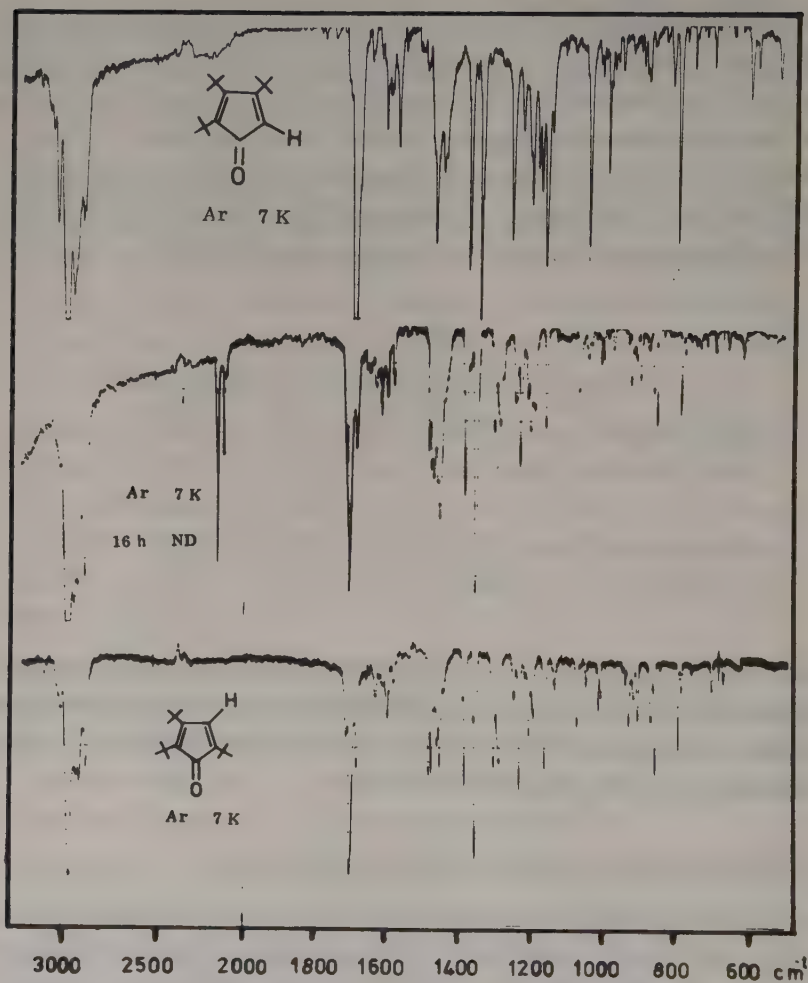
Bei Raumtemperatur ist das Tri-tert.-butyl-cyclopentadienon 6 photostabil. Belichtet man die Substanz dagegen in einer organischen Matrix bei 77 K, so tritt Abspaltung von CO ein, und es wird das Cyclobutadien-Derivat 7 gebildet. Diese sehr seltsam anmutende Temperaturabhängigkeit erklären wir folgendermaßen: Die drei benachbarten tert.-Butyl-Gruppen in 6 veranlassen das Molekül, bei Bestrahlung in den Bicyclus 16 überzugehen. Die thermische Rückreaktion ist so schnell, daß bei Raumtemperatur die Stationärkonzentration an 16 extrem klein ist. Bei 77 K



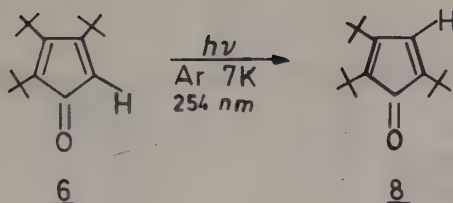
ist sie jedoch genügend groß - wenn auch für einen IR-spektroskopischen Nachweis nicht ausreichend - um produktbildend in das Geschehen eingreifen zu können. Demnach ist zu erwarten, daß bei 7 K noch mehr 16 angereichert und damit einer direkten spektroskopischen Beobachtung zugänglich wird.

2.2 Photolyse von 2.3.4-Tri-tert.-butyl-cyclopentadienon 6

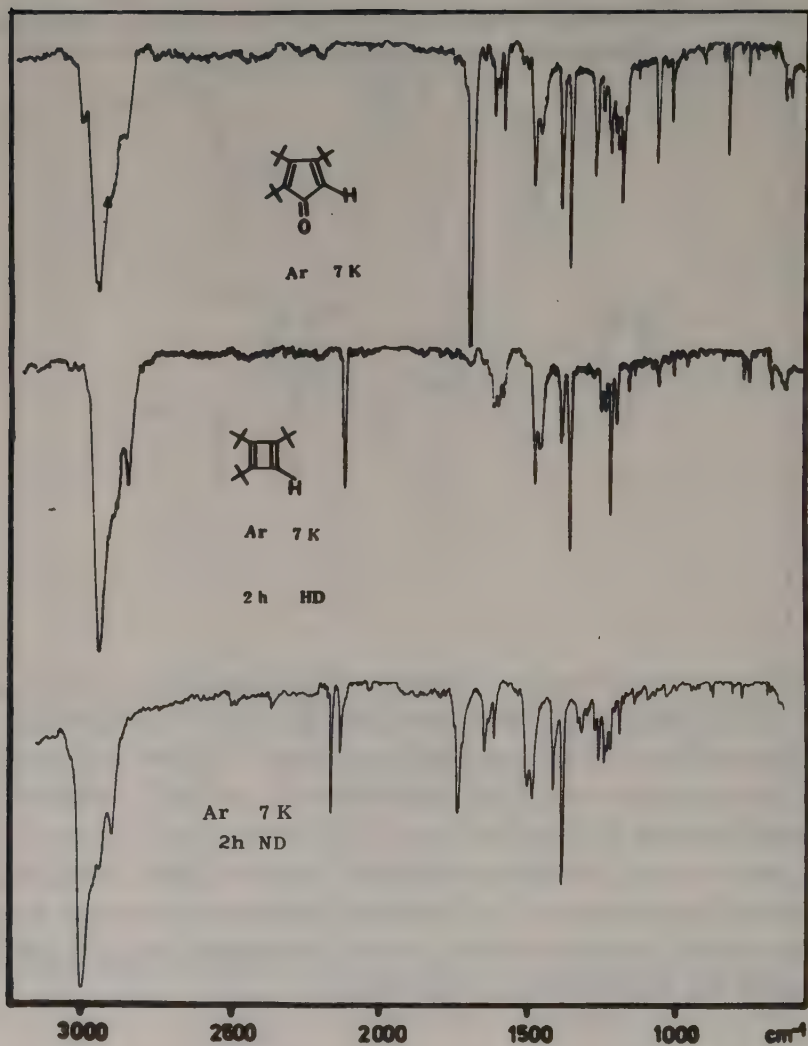
Belichtet man das Dienon 6 in einer Argon-Matrix mit zwei Hg-Niederdrucklampen (254 nm, 2 x 125 Watt, Vycor-Filter) eine Stunde lang, so treten im IR-Spektrum neue scharfe Banden bei 2120 und 2140 cm^{-1} auf. Gleichzeitig nimmt die Carbonyl-Bande (1710 cm^{-1}) ab. Bei längerer Belichtungszeit verschwinden die Banden bei 2120 und 2140 cm^{-1} wieder, und es entstehen neue im Carbonyl-Bereich. Ein Vergleich des Endspektrums mit dem des zu 6 stellungsisomeren Cyclopentadienons 8 zeigt,



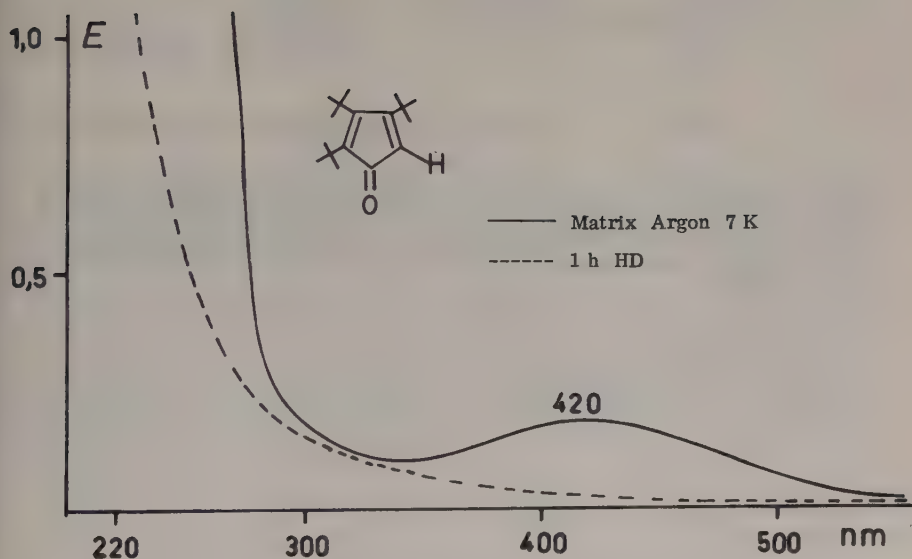
daß bei der Belichtung hauptsächlich eine Isomerisierung von 6 zu 8 eingetreten ist. Die intermediär auftretenden Banden im Bereich von $2100 - 2150 \text{ cm}^{-1}$ deuten darauf hin, daß hierbei Ketene als Zwischenprodukte eine Rolle spielen.



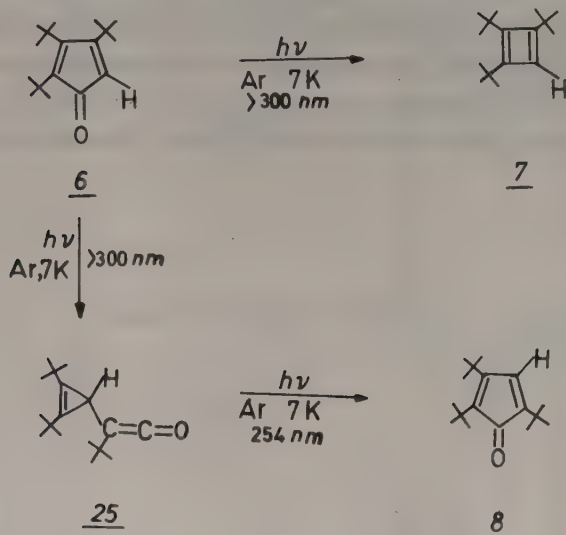
Wählt man für die Belichtung von 6 jedoch eine Hg-Hochdrucklampe (200 Watt), so kann ein ganz anderer Verlauf der Reaktion beobachtet werden. Nach einstündiger Bestrahlung ist die Carbonyl-Bande völlig verschwunden. Außer den schon oben erwähnten Keten-Banden ist jetzt auch die Bildung von CO (2138 cm^{-1}) festzustellen. Daneben finden sich im IR-Spektrum Banden - die intensivste liegt bei 1220 cm^{-1} - die offenbar von dem gewünschten Cyclobutadien 7 herrühren müssen. Setzt man anschließend die Belichtung mit zwei Quecksilber-Niederdruckbrennern fort, so entsteht auf Kosten einer Keten-Bande bei 2128 cm^{-1} eine neue bei 1700 cm^{-1} , die wiederum dem Cyclopentadienon 8 zuzuordnen ist.



Im UV-Spektrum zeigt das Ausgangsdienon, eingefroren in einer Argon-Matrix bei 7 K, ein Maximum bei 420 nm (die zweite, bei 215 nm zu erwartende Absorption liegt unter diesen Bedingungen außerhalb des zugänglichen Meßbereichs). Nach der Photofragmentierung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe ist dieses Maximum verschwunden, und es läßt sich nur noch Endabsorption feststellen, d.h., Tri-tert.-butyl-cyclobutadien 7 scheint im langwelligen Bereich oberhalb von 300 nm kein UV-Maximum zu besitzen.



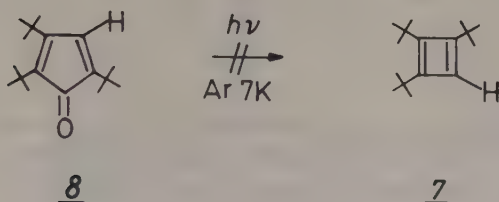
Als Ergebnis ist festzustellen, daß das Cyclopentadienon 6 unter Matrix-Bedingungen je nach Strahlungsquelle verschiedene Reaktionswege einschlägt. Mit Licht $> 300 \text{ nm}$



wird das Cyclobutadien 7 gebildet, bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 254 nm wird über ein Keten, vermutlich Verbindung 25, das positionsisomere Cyclopentadienon 8 gebildet.

2.3 Photolyse von 2.3.5-Tri-tert.-butyl-cyclopentadienon 8

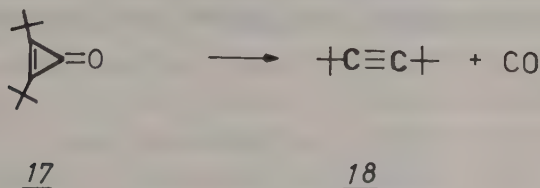
Aus den oben geschilderten Versuchen ist der Schluß zu ziehen, daß das Dienon 8 auch bei 7 K völlig photostabil sein muß.

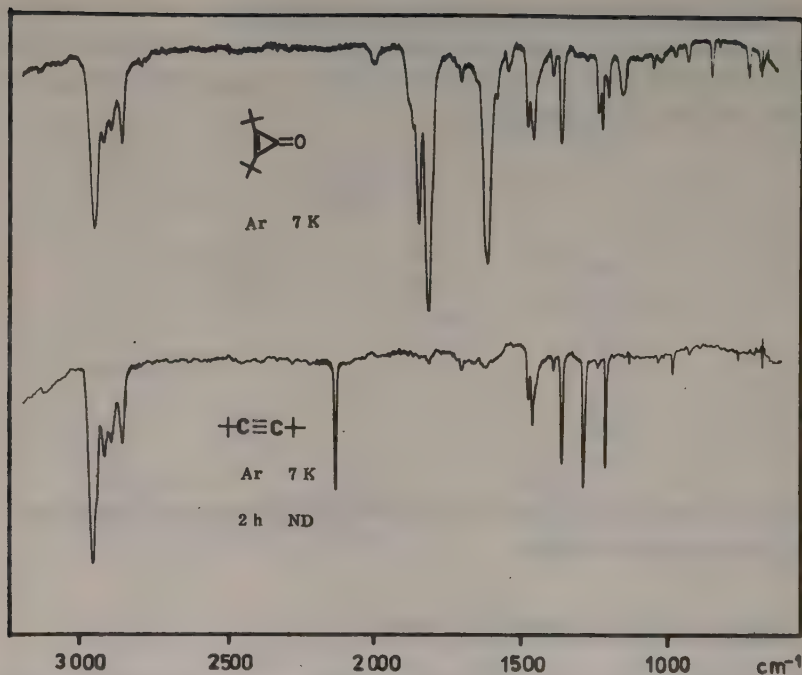


In der Tat ist bei Bestrahlung von 7 K unter den bei 6 angewendeten Bedingungen keine Veränderung festzustellen.

2.4 Analyse von Di-tert.-butyl-cyclopropenon 17

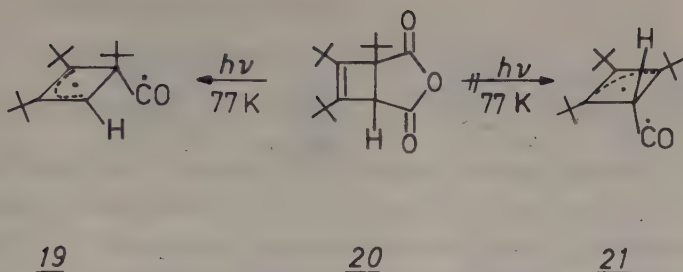
Da bei der Belichtung von Di-tert.-butyl-cyclopentadienon 6 im Bereich 2100 - 2150 cm^{-1} mehrere Banden auftreten, war es notwendig herauszufinden, wo die Bande für monomeres Kohlenmonoxyd, welches in der Matrix erzeugt wurde und deshalb keine Möglichkeit zu Assoziationen besitzt, im IR-Spektrum erscheint. Aus diesem Grund haben wir Di-tert.-butyl-cyclopropenon 17 in Argon bei 7 K mit Licht der Wellenlänge 254 nm belichtet. Wie erwartet, spaltet 17 unter diesen Bedingungen glatt in Di-tert.-butyl-acetylen 18 und Kohlenmonoxyd. Letzteres weist nur eine einzige Bande bei 2138 cm^{-1} auf.





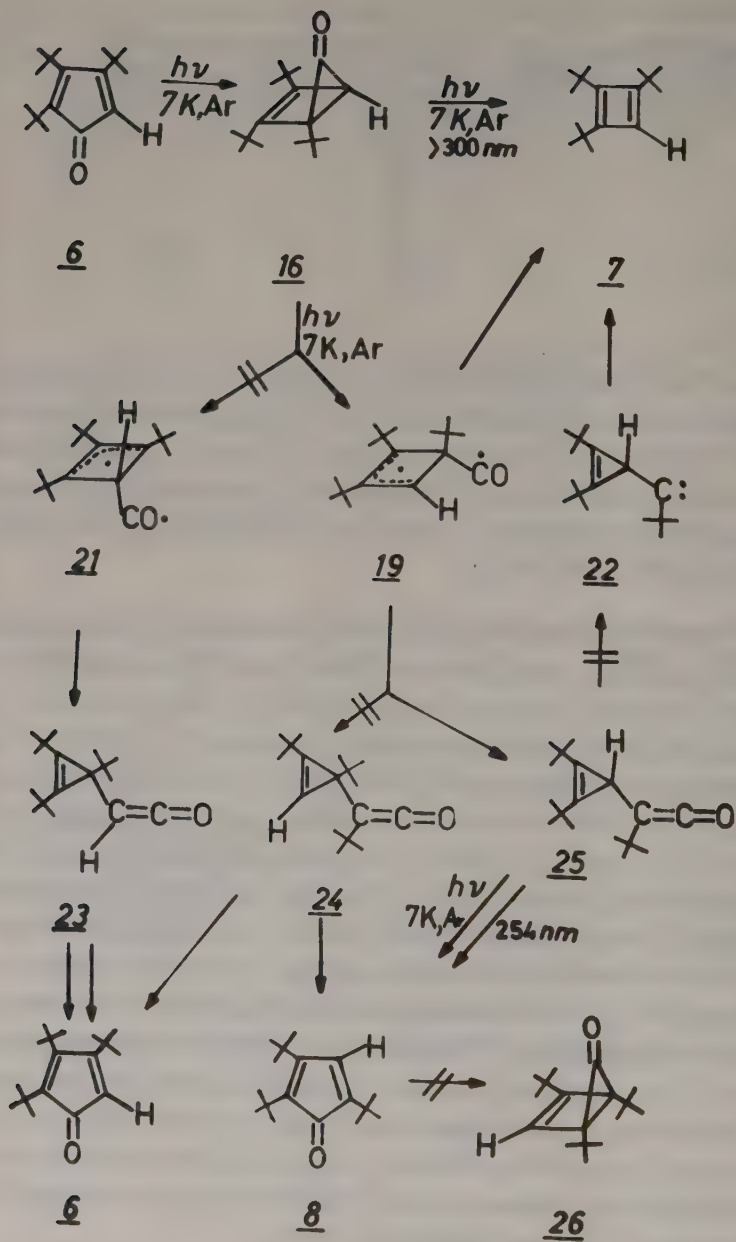
2.5 Diskussion der Ergebnisse

Schon früher haben Maier und Mitarbb. im Rahmen ihrer Untersuchungen über das photochemische Verhalten des Anhydrids 20 postuliert, daß bei dessen Photospaltung die Bildung des Diradikals 19 gegenüber der von 21 begünstigt sein muß, weil nur im ersten Fall die drei tert.-Butylgruppen in einer gestaffelten Anordnung verbleiben können, während sie im Diradikal 21 in eine Ringebene gezwungen werden müßten.



Ähnliche Gründe können dafür verantwortlich gemacht werden, daß nur das Cyclopentadienon 6, aber nicht das Stellungsisomere 8 bei der Matrixbestrahlung CO abspaltet. Während für 6 eine gewisse Triebkraft zur Bildung von 16 deshalb besteht, weil auf diese Weise die drei direkt benachbarten tert.-Butylgruppen in 6 ihre ekliptische Anordnung aufheben können, entfällt dieses Argument für die Umwandlung von 8 in den zugehörigen Bicyclus 26.

Aus 16 entsteht dann entweder direkt oder über das Diradikal 19 das Cyclobutadien 7. Auch hier kann wieder angenommen werden, daß 16 eher in dieses Diradikal als in 21 übergeht. Offenbar ist die Konzentration an Bicyclus 16 selbst in Argon bei 7 K noch so gering, daß ein direkter IR-spektroskopischer Nachweis nicht möglich ist. Die feststellbaren Keten-Banden rühren vermutlich von Substanzen der Struktur 23, 24 oder 25 her. Am wahrscheinlichsten ist die Bildung von 25, weil das Isomere 23 aus dem "falschen" Diradikal 21 entstehen müßte, und die Umwandlung des anderen Diradikals 19 zum dritten Ketenisomeren 24 aus sterischen Gründen ebenfalls benachteiligt sein dürfte. Die bei der Bestrahlung von 6 mit 254 nm-Licht beobachtete Isomerisierung zu 8 verläuft vermutlich über das Keten 25. Es sei daran erinnert, daß bei Primärbestrahlung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe außer Cyclobutadien 7 nur ein Keten - wahrscheinlich 25 - festzustellen ist, das erst bei Sekundärbestrahlung bei 254 nm in das Endprodukt 8 übergeht. Die ebenfalls denkbare Eliminierung von CO aus dem Keten 25 unter Entstehung des Carbens 22 mit anschließender Ringerweiterung zu 7, scheint nicht stattzufinden. Auch für die in der Problemstellung aufgezeigte Möglichkeit der Bildung von Tri-tert.-butyl-tetrahedran aus dem Cyclobutadien 7 oder dem Carben 22 gibt es gleichfalls keine Hinweise.



3 Unsubstituiertes Cyclobutadien

3.1 Photolyse von Cyclobuten-dicarbonsäureanhydrid 9

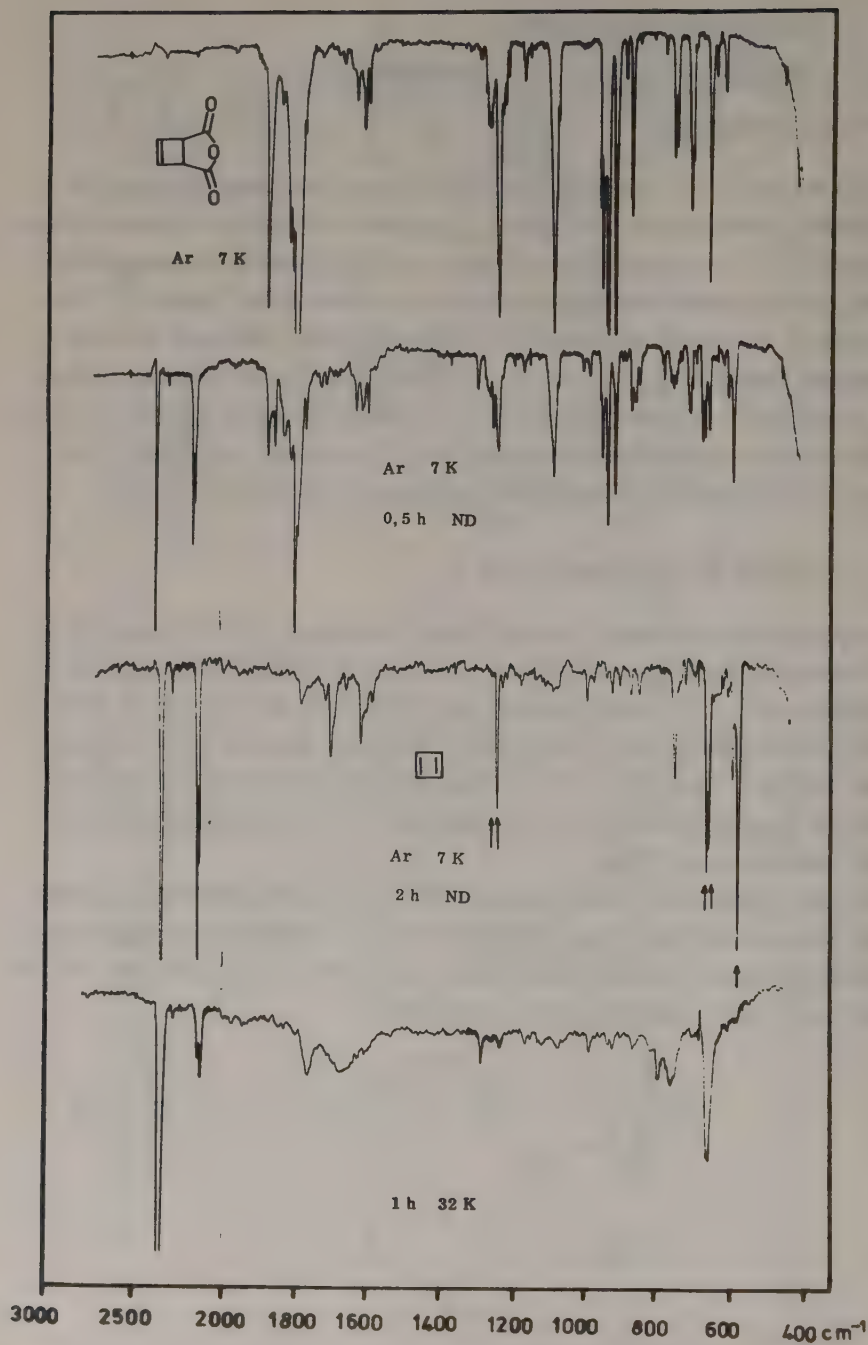
3.1.1 Vorbemerkung

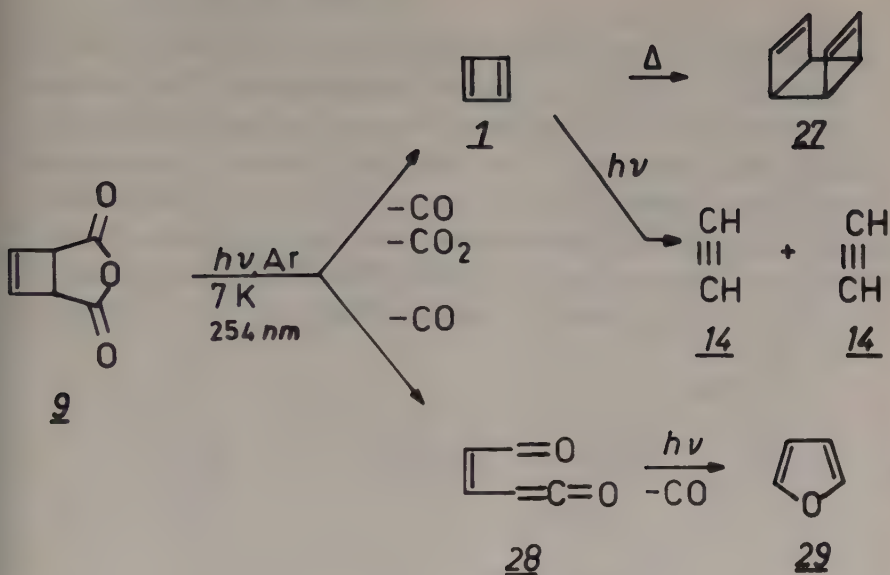
Wird das Anhydrid 9 in einer organischen Matrix belichtet, dann wird es wie gewünscht in Cyclobutadien 1, CO und CO₂ gespalten, wenn auch nur zu einem geringen Anteil ^[13]. Nach mehrstündigem Belichten und Auftauen auf Raumtemperatur erhält man als einziges Reaktionsprodukt in nur 9 % Ausbeute den Tricyclus 27. Der Grund für die schwere Spaltbarkeit liegt sicher zum großen Teil in der sehr kurzwelligen Absorption ($\lambda_{\text{max}} = 228 \text{ nm}$) von Anhydrid 9. In der Hoffnung, in einer Argon-Matrix eine bessere Photoausbeute zu erhalten und aus den sich über den ganzen IR-Bereich erstreckenden Spektren zusätzliche Informationen zu bekommen, haben wir das photochemische Verhalten von 9 in Argon bei 7 K studiert.

3.1.2 Verlauf der Photofragmentierung

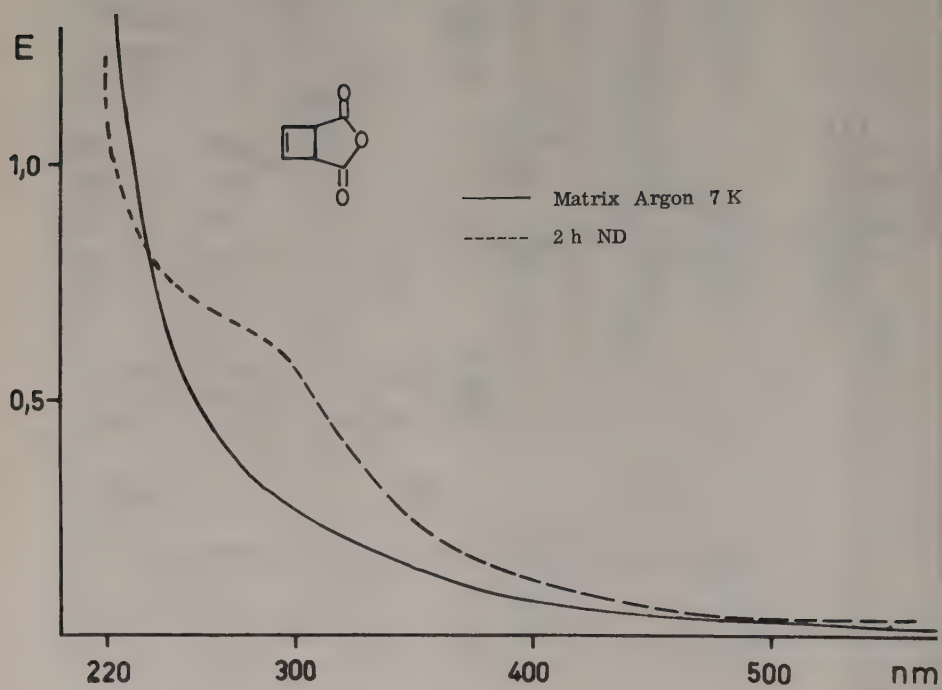
In Argon isoliertes Anhydrid 9 spaltet bei der Bestrahlung mit zwei Quecksilber-Niederdrucklampen überraschend glatt. Schon nach wenigen Minuten lassen sich die Banden von CO₂, CO und von Cyclobutadien (1241, 1237, 653, 573 cm⁻¹) registrieren, während gleichzeitig die Banden von 9 abnehmen. Daneben ist eine Absorption bei 2128 cm⁻¹ festzustellen, die dem Keten 28 zuzuordnen ist und eine Bande bei 590 cm⁻¹, deren Ursprung unklar ist. Bei weiterer Photolyse verschwinden die Banden des Anhydrids 9 völlig.

Das unter optimalen Bedingungen zu etwa 90 % vorliegende Cyclobutadien 1 spaltet bei weiterer Belichtung in zwei Moleküle Acetylen 14. Desgleichen nimmt die Keten-Bande bei Langzeitbelichtung immer mehr ab zu Gunsten von Banden bei 995, 870 und 840 cm⁻¹, die Furan zugeschrieben werden können.





Beim Auftauen der Matrix auf 32 K verschwinden die Cyclobutadien-Banden zu Gunsten von neuen Absorptionen bei 1290 und 790 cm^{-1} , ein Hinweis darauf, daß unter diesen Bedingungen das Cyclobutadien **1** zu dem Tricyclus **27** dimerisiert. Verfolgt man die Photospaltung von **9** an Hand der UV-Spektren, so ist eine charakteristische Änderung nicht festzustellen. Ein Maximum im langwelligen Bereich oberhalb von 300 nm tritt jedenfalls nicht auf. Auch wenn nach dem IR-Spektrum das Anhydrid **9** völlig in Cyclobutadien gespalten ist, läßt sich nur Endabsorption in einer schwachen Schulter bei 290 nm erkennen.

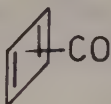


3.1.3 Diskussion der Ergebnisse

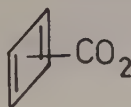
Das bei der Spaltung von 9 erhaltene IR-Spektrum zeigt im wesentlichen die gleichen Banden wie im Falle der Spaltung des Lactons 13 (s. Abschnitt 3.2). Ein Unterschied ist jedoch augenfällig: Die Bande bei 1240 cm^{-1} ist, wenn vom Anhydrid ausgegangen wird, in ein Dublett (1241 und 1237 cm^{-1}) aufgespalten. Dieser Befund ist überraschend, sollte doch bei der Spaltung der beiden Vorstufe 9 und 13 das gleiche IR-Spektrum gefunden werden. Eine Erklärung wäre die, daß je nach Ausgangsprodukt verschiedene Cyclobutadien-Spezies entstehen. Denkbar wären neben dem freien Cyclobutadien 1 z.B. ein CO-Komplex 30 oder ein CO_2 -Assoziat 31.



1

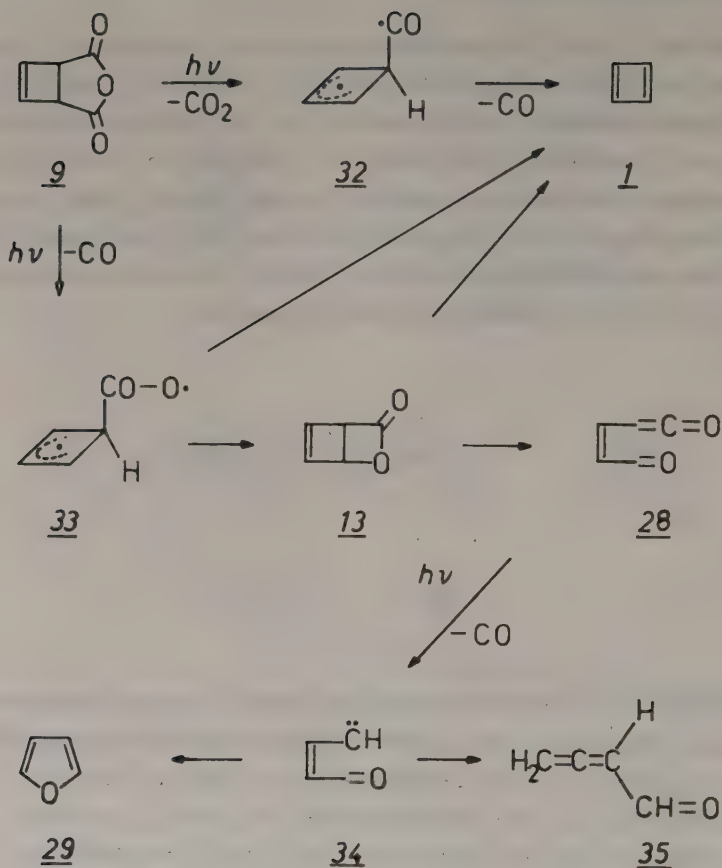


30



31

Auf jeden Fall haben uns die beobachteten Ungereimtheiten veranlaßt, der Sache weiter nachzugehen. Schwer verständlich ist, auf welche Weise bei der Photospaltung des Anhydrids dieselben Nebenprodukte entstehen können - nämlich das Keten 28 und dessen Folgeprodukte 29 und 35 - wie bei der Bestrahlung von Lacton 13 (Abschnitt 3.2). Unsere Erklärung ist folgende: Im Gegensatz zum Verhalten der substituierten Cyclobuten-dicarbonensäureanhydride, die bei der Photoanregung im ersten Reaktionsschritt ausschließlich CO_2 abspalten, scheint dies beim unsubstituierten Anhydrid 9 anders zu sein. Offenbar wird hierbei parallel zur Bildung des Diradikals 32 unter CO-Eliminierung auch das Diradikal 33 gebildet. Beide können unter Sekundärabspaltung von CO bzw. CO_2 Cyclobutadien 1 ergeben. Das Diradikal 33 kann aber auch zum Lacton 13 rekombinieren und damit alle die Verbindungen liefern, die von der Belichtung dieser Verbindung her schon bekannt sind ^[22]. Das heißt, es wird in Konkurrenz zu Cyclobutadien 1 auch das Aldoketen 28 gebildet, welches bei längerer Belichtung und



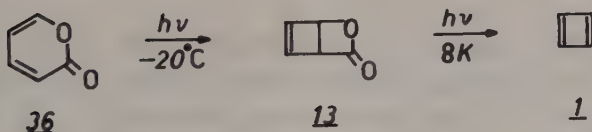
Entstehung des Carbens 34 CO abspaltet. Schließlich kann das Carben 34 entweder einen Ringschluß zum Furan 29 eingehen oder einer Wasserstoffverschiebung zum Allen 35 unterliegen.

3.2 Photolyse von Corey-Lacton 13

3.2.1 Vorbemerkung

Das bicyclische Lacton 13 ist bereits 1964 von Corey ^[16] durch Tieftemperatur-Belichtung von α -Pyron dargestellt worden, und er hat bereits damals darauf hingewiesen, daß dieses Molekül eine ideale Vorstufe zur Erzeugung von Cyclobutadien sein müßte. Diese Prognose hat, wie in Abschnitt A 3 bereits mitgeteilt, durch die Arbeiten von Krantz und Chapman eine glänzende Rechtfertigung erfahren.

Der Unterschied in den berichteten ^[14,15] und den von uns bei der Spaltung des Anhydrids 9 beobachteten IR-Spektren haben uns veranlaßt, die Photocyclisierung des α -Pyrons 36 zum bicyclischen Lacton 13 und dessen Fragmentierung in CO₂ und Cyclobutadien 1 zu wiederholen.



3.2.2 Nacharbeitung der Versuche von Krantz und Chapman

α -Pyron 36 in Argon bei 7 K isoliert, liefert nach zwanzigstündiger Belichtung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (200 Watt, $> 300 \text{ nm}$) glatt das gewünschte Corey-Lacton 13. Nach anschließender Photolyse mit zwei Niederdrucklampen (2 x 125 Watt, 254 nm) ist das Ausgangslacton vollständig gespalten und das IR-Spektrum zeigt jetzt hauptsächlich die Banden von CO₂ (2340 und 660 cm^{-1}) und Cyclobutadien 1 (1238 , 653 , 573 cm^{-1}). Außerdem ist eine Keten-Bande bei 2128 cm^{-1} zu erkennen, die bei längerer Belichtung abnimmt zu Gunsten der Banden von CO (2140 cm^{-1}) und Furan 29. Bei Erwärmung der Matrix auf 32 K ist wiederum die Bildung des Tricyclus 27 (Banden bei 1290 und 790 cm^{-1}) zu beobachten.



Ar 7 K



Ar 7 K

19 h HD

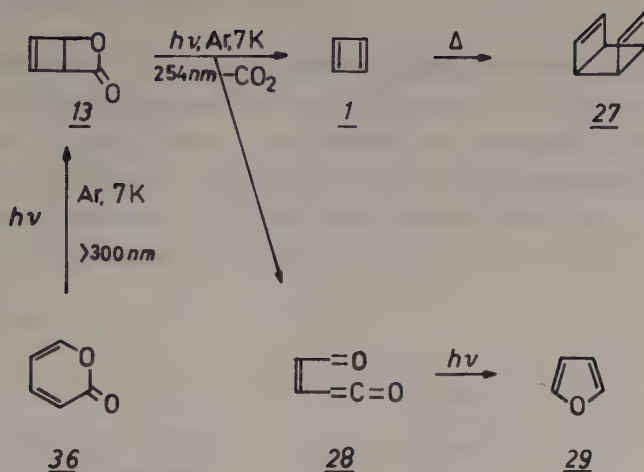


Ar 7 K

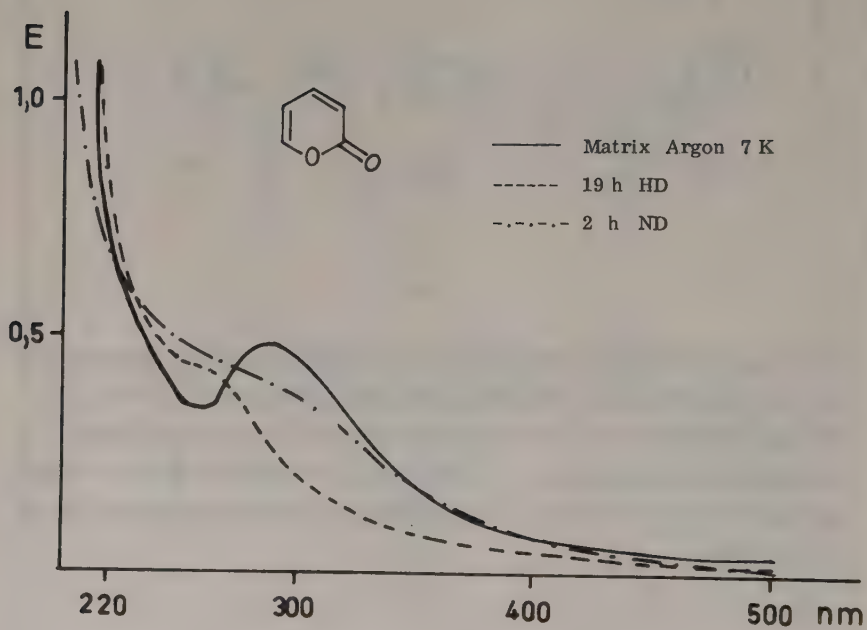
2 h ND

1 h 32 K

3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400 cm^{-1}

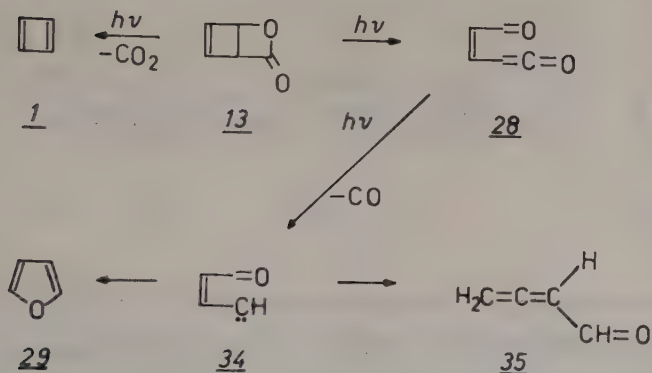


Die UV-spektroskopische Verfolgung der Photospaltung von 13 gibt ein ähnliches Bild wie beim Anhydrid 9. Das stark ausgeprägte Maximum von α -Pyrone ($\lambda_{\text{max}} = 290\text{ nm}$) verschwindet bei der Photocyclisierung zum Lacton 13. Bei dessen anschließender Fragmentierung zu Cyclobutadien 1 ist auch hier kein UV-Maximum im langwelligeren Bereich, sondern nur Endabsorption mit einer Schulter bei 290 nm zu beobachten.



3.2.3 Diskussion der Ergebnisse

In Übereinstimmung mit den von Krantz und Chapman mitgeteilten Ergebnissen haben auch wir bei der Spaltung des Lactons 13 nur eine einzige Cyclobutadien-Bande bei 1238 cm^{-1} feststellen können. Auch bezüglich der Bildung der Nebenprodukte sind die Befunde identisch. Das Reaktionsgeschehen ist in nachstehendem Schema noch einmal zusammengefaßt. Eine ausführliche Diskussion erübrigt sich, da diese in Kap. 3.1.3. bereits geführt worden ist.

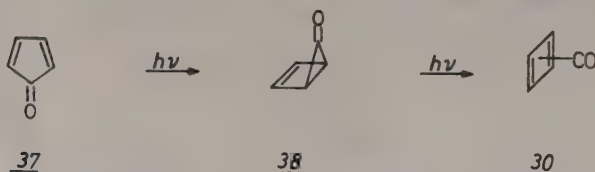


Erwähnenswert ist vielleicht, daß während des Auftauvorgangs, bevor sich das Dimer bildet, neben der Cyclobutadien-Bande bei 1238 cm^{-1} eine Schulter bei 1236 cm^{-1} erkennbar wird. Es ist offen, ob es sich hier lediglich um einen Matrix-Effekt oder um die Ausbildung einer zweiten Cyclobutadien-Spezies handelt. Insgesamt läßt sich sagen, daß unsere eigenen Untersuchungen über die Photospaltung des Corey-Lactons die eingangs geschilderte Problematik nicht gelöst, sondern unsere Skepsis bestätigt haben. Um mehr Einblick zu gewinnen, mußten also zusätzliche Photostufen untersucht werden.

3.3 Photolyse von Cyclopentadienen 37

3.3.1 Vorbemerkung

Auf die Möglichkeit, daß Cyclobutadien eventuell eine große Tendenz zur Ausbildung von Komplexen mit CO oder CO₂ besitzen könnte, ist oben schon hingewiesen worden. Ließe sich die bei der Darstellung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien festgestellte CO-Eliminierung aus 2.3.4-Tri-tert.-butyl-cyclopentadienon auf den unsubstituierten Grundkörper übertragen, so böte sich auf dem Wege von 37 über 38 die Chance, zu dem CO-Komplex 30 zu kommen. Das Problem ist, daß es bislang keine brauchbare Methode zur Darstellung des unsubstituierten Cyclopentadienons gibt. Zwar ist es Chapman ^[23] gelungen, durch Kurzzeit-Pyrolyse geeigneter Vorstufen und Abfangen

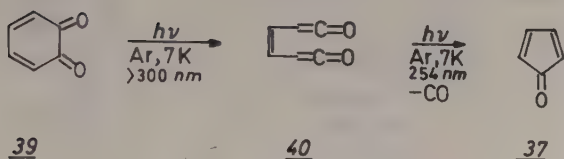


der Pyrolyse-Produkte in einer auf 77 K gekühlten IR-Zelle die Existenzfähigkeit von Cyclopentadienon 37 zu beweisen, ein brauchbares Darstellungsverfahren ist diese Methode aber nicht. Wollten wir unser Ziel erreichen, mußte also zunächst ein Weg zur Darstellung von Cyclopentadienon erschlossen werden.

3.3.2 Darstellung von Cyclopentadienen 37

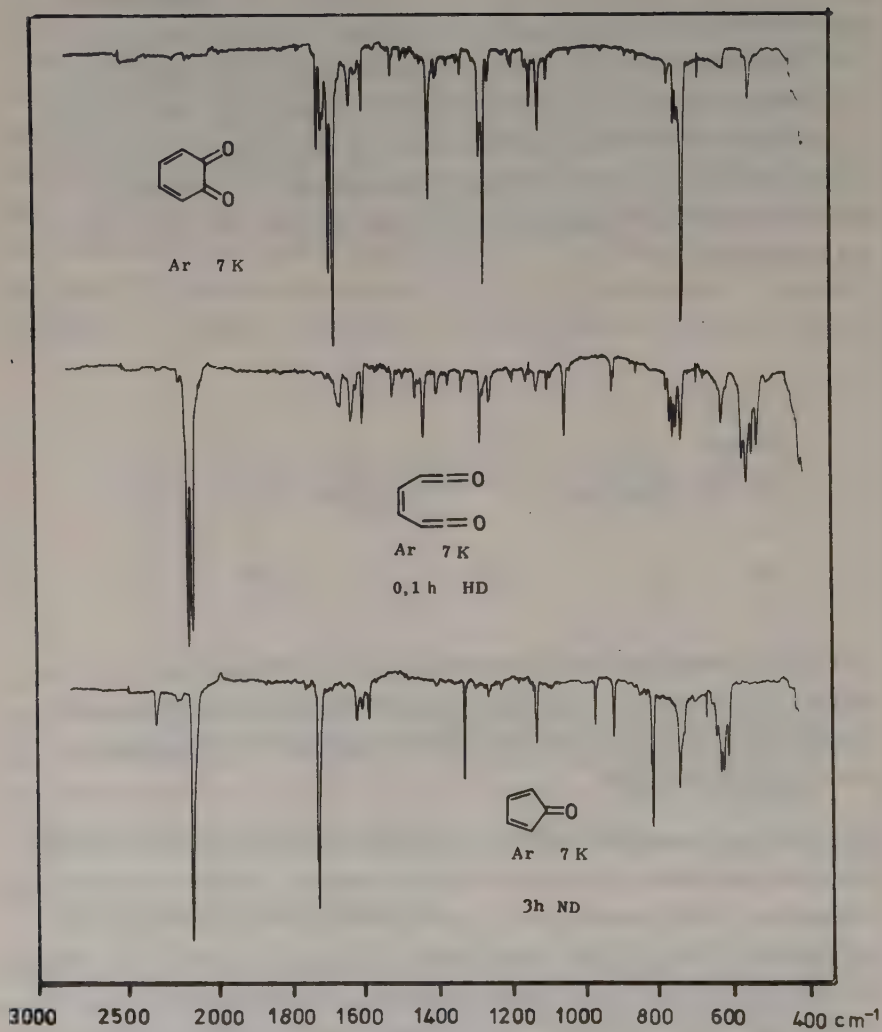
In jüngster Zeit sind mehrere Arbeiten erschienen, welche die Bildung von tert.-butyl-substituierten Cyclopentadienonen durch Abspaltung von CO aus den entsprechenden o-Benzochinonen beschreiben ^[24]. Es lag deshalb nahe, dieses Prinzip auf das o-Benzochinon selbst zu übertragen und dessen Photolyse direkt in einer Argon-Matrix zu versuchen.

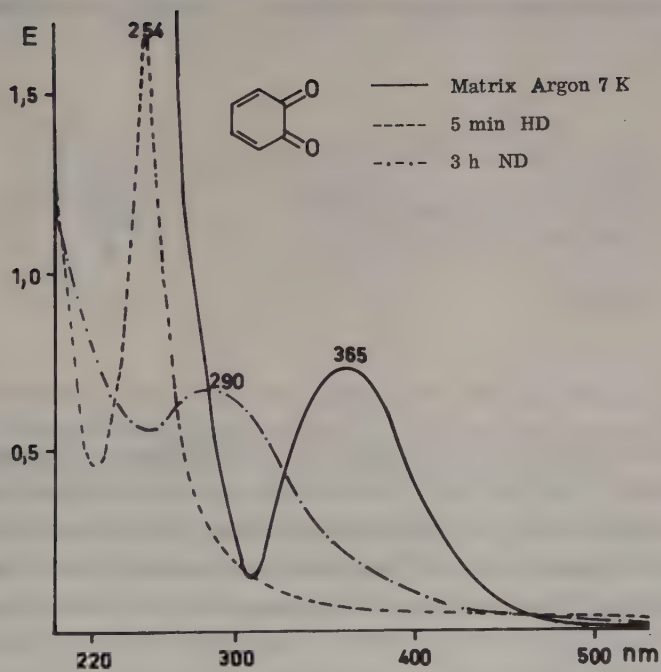
Wird o-Benzochinon, dargestellt nach einer Vorschrift von Brockhaus^[25], in Argon bei 7 K isoliert und mit Licht > 300 nm belichtet, dann zeigen sich im IR-Spektrum schon nach wenigen Sekunden zwei intensive Banden bei 2105 und 2115 cm^{-1} . Diese Doppelbande ist mit Sicherheit dem Bisketen 40 zuzuordnen. Der Bruch der Bindung zwischen den beiden Carbonyl-Gruppen von 39 geschieht glatt und quantitativ. Nachträgliche Sekundärbestrahlung von 40 mit 254 nm-Licht führt in einer ebenfalls sehr sauber ablaufenden Spaltungsreaktion zu CO (2138 cm^{-1}) und dem gewünschten Cyclopentadienon 37 (Banden bei 1725, 1721, 1328, 1136, 970, 920 und 815 cm^{-1}).



Läßt sich die Darstellung des Cyclopentadienons 37 zwar völlig problemlos bewerkstelligen, die Cyclisierung zu 38 und dessen Spaltung zum Komplex 30 ist nicht durchführbar. Auch bei noch so langem Belichten mit Hg-Niederdrucklampen ist keine Spaltung festzustellen.

Die wellenlängenabhängigen und quantitativ ablaufenden Photoreaktionen zu 40 und 37 lassen sich auch leicht an Hand der UV-Spektren verfolgen. Bei der Primärbestrahlung verschwindet das UV-Maximum von o-Chinon und es baut sich ein neues, dem Bis-keten 40 zukommendes Absorptionsmaximum bei 254 nm ($\epsilon = 11593$) auf. Während der Sekundärbestrahlung nimmt dieses wiederum ab, und man registriert ein neues Maximum bei 290 nm ($\epsilon = 1303$), welches offenbar dem Cyclopentadienon zugeordnet werden muß.

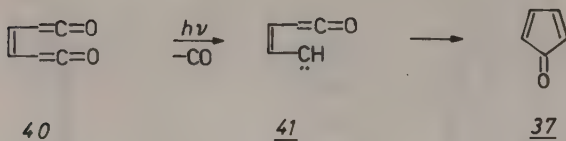




3.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Zwei Dinge müssen erklärt werden: Erstens, wie ist die Bildung von Cyclopentadienon 37 aus dem Bisketen 40 zu verstehen und zweitens, warum ist das unsubstituierte Cyclopentadienon absolut photostabil ?

Es liegt auf der Hand, daß die Bildung von 37 bei der Bestrahlung von 40 über das Keten 41 als Zwischenprodukt abläuft. Es ist nicht nur vielfach belegt, daß Ketene bei photochemischer Anregung leicht CO abspalten, auch der Ringschluß von 41 zu 37 hat in der analogen Cyclisierung des Carbens 34 zu Furan 29 eine augenfällige Parallele.

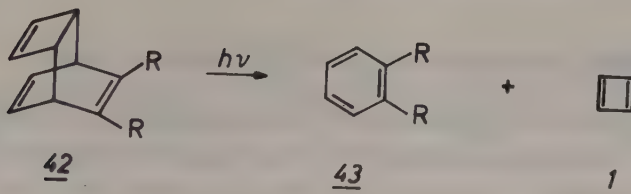


Bezüglich der Photostabilität des unsubstituierten Cyclopentadienons ist anzumerken, daß das Tri-tert.-butyl-Derivat 6 bisher überhaupt das einzige Cyclopentadienon darstellt, bei welchem eine CO-Eliminierung gelungen ist. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der schon in Kap. 2.5 diskutierten Anhebung des Grundzustandes des Cyclopentadienon-Ringes relativ zum Bicyclopentenon-Isomeren durch die direkt benachbarte Anordnung von drei tert.-Butyl-Gruppen. Fehlt ein solcher Effekt, dann ist auch keine Photoeliminierung zu erreichen.

3.4 Photolyse von Verbindungen mit dem Tricyclo[4.2.2.0^{2.5}] deca-3,7,9-trien-Ringgerüst

3.4.1 Vorbemerkung

Sowohl bei der Spaltung des Anhydrids 9 als auch der von Lacton 13 ist die Bildung von Cyclobutadien 1 nur deshalb zu erreichen, weil bei der Reaktion sehr stabile Bruchstücke wie CO₂ oder CO entstehen. Ein anderes Prinzip besteht darin, die Bildung des sehr energiereichen Cyclobutadiens durch Abspaltung eines aromatischen Partnermoleküls zu erzwingen. Hierzu bieten sich Verbindungen des Typs 42 an.

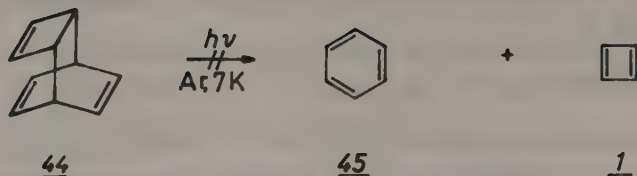


Bei Photoanregung können diese in Cyclobutadien und ein Benzol-Derivat 43 fragmentieren. Zumindest haben Miller und Hedaya ^[12] (s. auch Kap. A 2) im Falle des Diesters 12 eine Spaltung der hier konzipierten Art durchführen können.

Zwar war zu erwarten, daß diese Fragmentierungen schwieriger sein würden als etwa die Spaltung des in Abschnitt 3.5 beschriebenen Äthers 11; trotzdem hofften wir, auch in der Reihe der Tricyclodecatriene 42 neue Erkenntnisse zu gewinnen.

3.4.2 Belichtung von unsubstituiertem Tricyclo[4.2.2.0^{2.5}] deca-3,7,9-trien 44

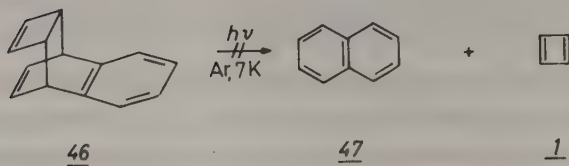
Der einfachste Vertreter in dieser Reihe ist der Kohlenwasserstoff 44 ^[26]. Die Belichtung dieses Moleküls ist verlockend, da nur Benzol und Cyclobutadien entstehen sollten, eine IR-spektroskopische Analyse deshalb sehr einfach wäre. Leider ist der Kohlenwasserstoff völlig photostabil. Auch mehrstündiges Belichten mit Niederdrucklampen in Argon bei 7 K führt zu keiner Veränderung. Der Grund hierfür ist schlicht



und einfach der, daß die Verbindung keim Maximum im UV-Gebiet besitzt und deshalb gar nicht genügend angeregt werden kann.

3.4.3 Belichtung von Benzo-tricyclo[4.2.2.0^{2.5}] deca-3,7,9-trien 46

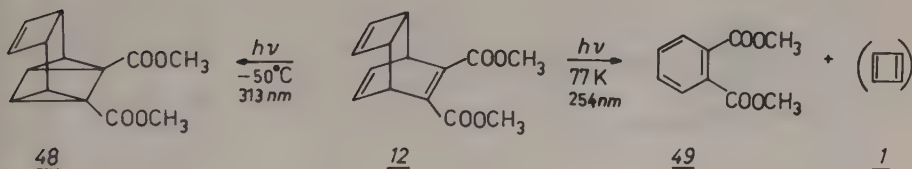
Wir haben auch diesen Kohlenwasserstoff [27] zusammen mit Argon aufgedampft und bei 7 K sowohl mit Quecksilber-Niederdruck- als auch mit Quecksilber-Hochdrucklampen belichtet. Wiederum ist keine Veränderung festzustellen gewesen.



In diesem Falle hat die Photostabilität sicher andere Ursachen als bei 44. Vermutlich liegt das Problem darin, daß in dem relativ großen Molekül 46 die aufgenommene Energie so stark "verkrümelt" wird, daß es zu keinem Bindungsbruch mehr kommt.

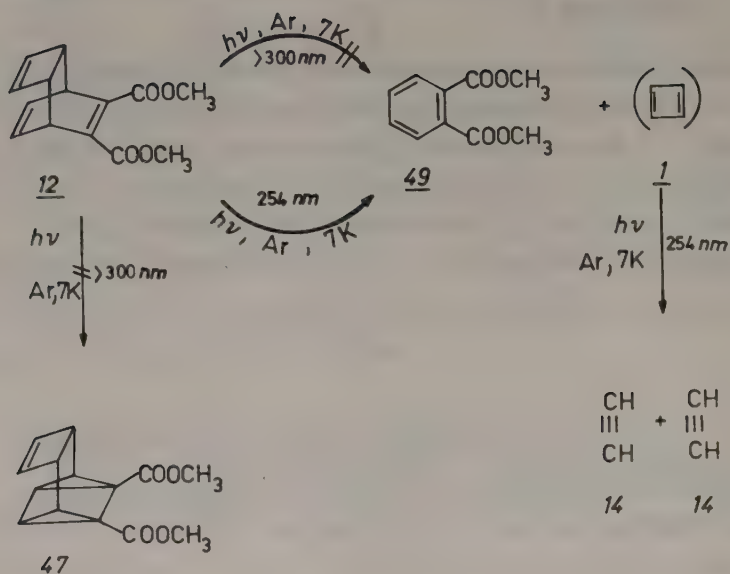
3.4.4 Belichtung von Tricyclo[4.2.2.0^{2.5}]deca-3,7,9-trien-7,8-dicarbonsäuredimethylester 12

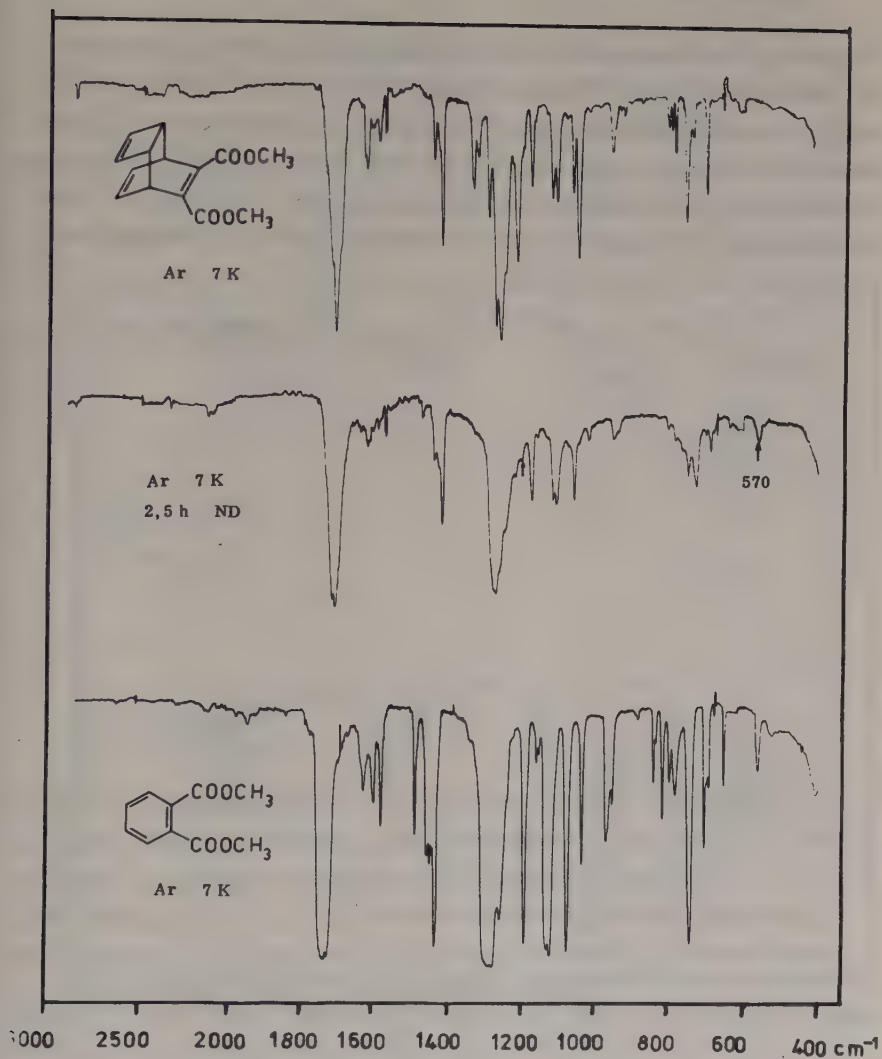
Eingangs ist schon darauf hingewiesen worden, daß sich der Diester 12 bei Belichtung in einer organischen Matrix in Phthalsäure-dimethylester 49 und Cyclobutadien spalten läßt ^[1]. Diese Fragmentierung verläuft nicht sehr glatt und benötigt Licht der Wellenlänge 254 nm. Wird dagegen langwelliges Licht (313 nm) bei -50°C eingestrahlt, so findet eine [2+2]-Cycloaddition zu dem Polycyclus 48 statt ^[28]. Diese Reaktion ist thermisch umkehrbar. Isoliert man den Diester 12 in einer Argon-Matrix



bei 7 K und belichtet mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe ($> 300\text{ nm}$), so ist auch nach mehrstündiger Photolyse im IR-Spektrum keine Veränderung zu beobachten.

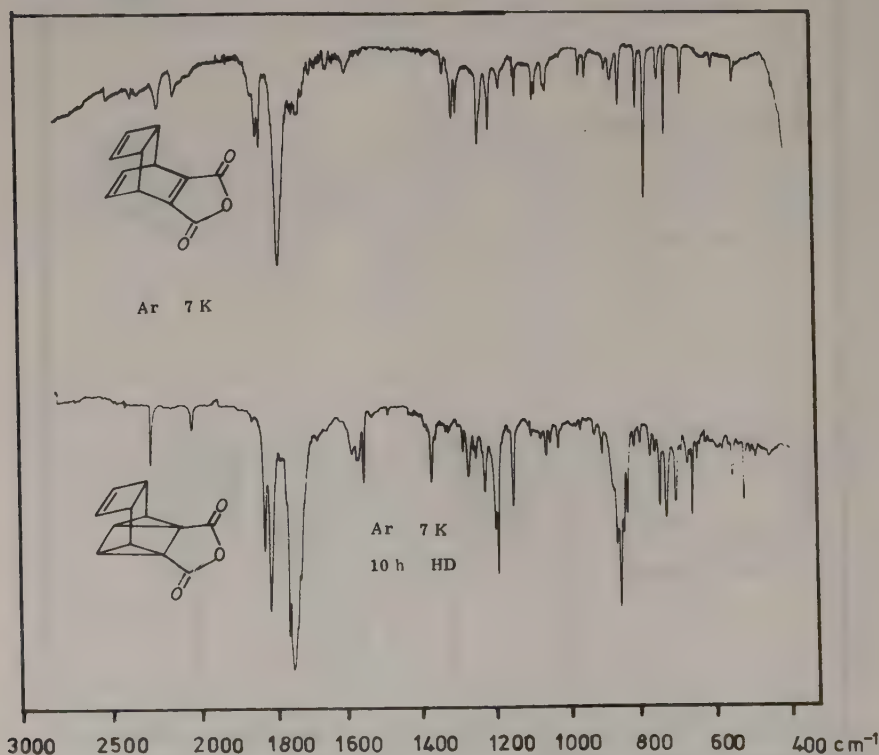
Eine Photoreaktion tritt aber ein, wenn der Diester 12 mit Niederdrucklampen bestrahlt wird. Die Photospaltung verläuft zwar langsam, nach mehrstündiger Belichtung läßt sich aber eindeutig die Bildung von Phthalsäure-dimethylester 49 nachweisen, während die Banden der Ausgangsverbindung verschwunden sind. Eine merkliche Konzentration an Cyclobutadien ist dagegen nicht festzustellen. Man findet lediglich eine kleine Bande bei 570 cm^{-1} , die auf eine geringe Menge Cyclobutadien hindeutet. Offenbar wird der Ester 12 so langsam gespalten, daß das entstehende Cyclobutadien mit vergleichbarer Geschwindigkeit bereits in zwei Acetylen-Moleküle ($\text{breite Bande bei } 745\text{ nm}$) fragmentiert wird.



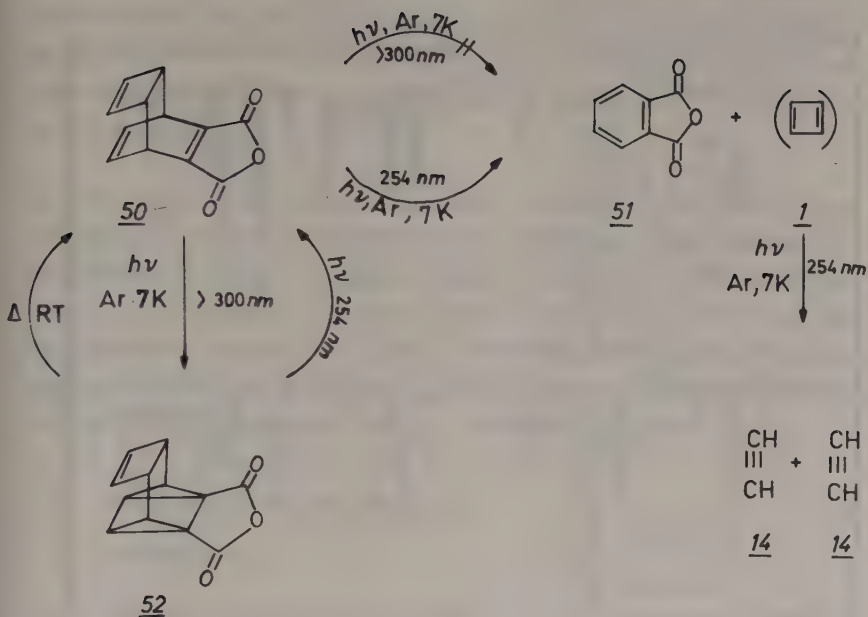


3.4.5. Belichtung von Tricyclo[4.2.2.0^{2.5}] deca-3,7,9-trien-7,8-dicarbonsäureanhydrid 50

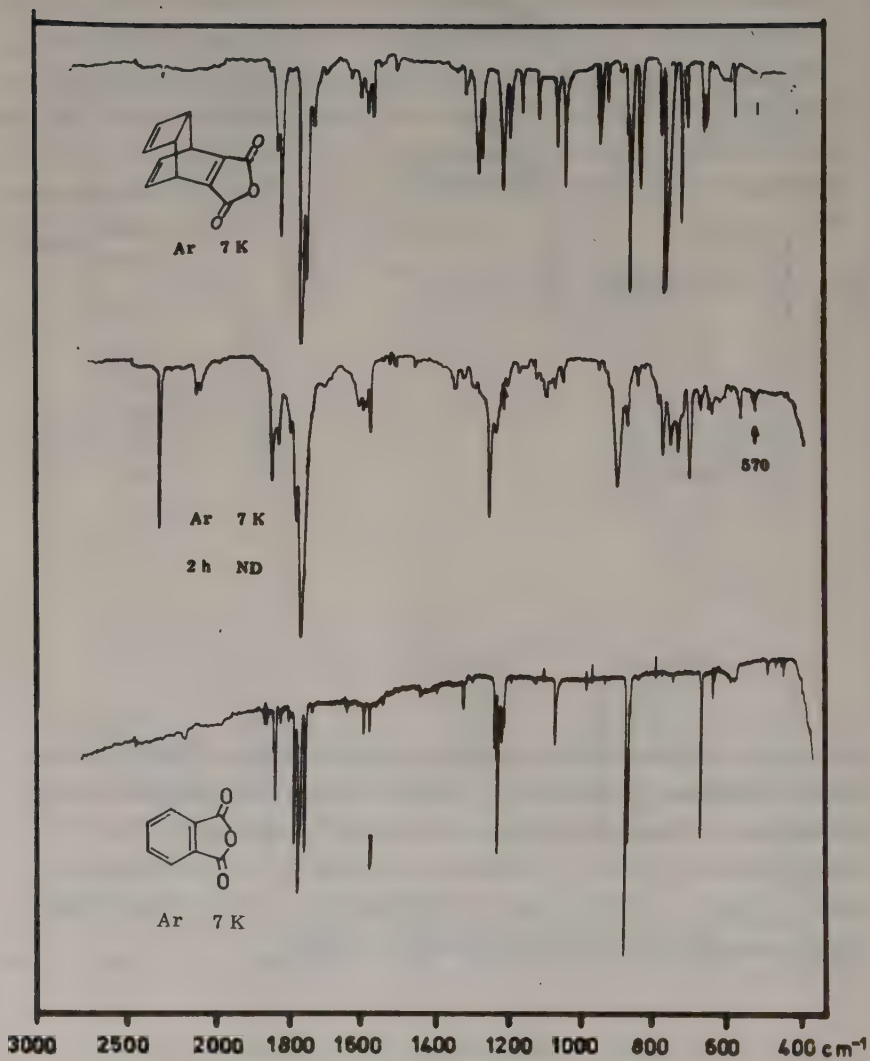
Das Gesamtbild wird abgerundet durch die Ergebnisse der Belichtung von Anhydrid 50. Belichtet man diese Verbindung in Argon bei 7 K mit Licht > 300 nm, dann zeigt sich entgegen den Verhältnissen beim Ester 12 zwar eine Veränderung im IR-Spektrum, es tritt aber offensichtlich keine Spaltung in Cyclobutadien und Phthalsäureanhydrid 51 ein. Es entsteht vielmehr ein neues Anhydrid, dem in Analogie zu dem oben diskutierten Übergang von 12 in 47 die Struktur 52 zukommen dürfte. Hierfür



spricht auch, daß nach Auftauen auf Raumtemperatur im IR-Spektrum wieder die Banden des Ausgangsanhydrids registriert werden können.



Bestrahlung mit Niederdrucklampen bringt dagegen ein ähnliches Ergebnis wie die analoge Bestrahlung des Diesters 12. Nach 12-stündiger Bestrahlung kann man im IR-Spektrum die Banden von Phthalsäure-anhydrid 51, Acetylen 14 (750 cm^{-1}) und Cyclobutadien 1 (570 cm^{-1}), letztere auch wieder nur in sehr ungeordnetem Maße, erkennen. Auch hier scheint das Cyclobutadien bei der notwendigen langen Belichtungsdauer zum Acetylen weitergespalten zu werden.



3.4.6 Diskussion der Ergebnisse

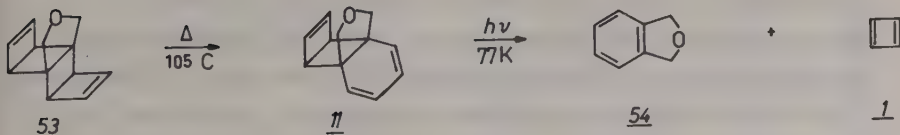
Nicht unerwartet sind die Verbindungen mit dem Tricyclo-deca-trien-Ringgerüst keine idealen Ausgangsprodukte zur photochemischen Erzeugung von Cyclobutadien. Auf jeden Fall ist die 1.4-Eliminierung in den Verbindungen 42 viel schwieriger durchzuführen als die im nächsten Kapitel zu diskutierende 1.2-Eliminierung in dem Äther 11.

Trotzdem geben die hier mitgeteilten Befunde, insbesondere die bei der Belichtung von Diester 12 und Anhydrid 50 mit Licht der Wellenlänge 254 nm beobachteten IR-Spektren einen wichtigen Hinweis, nämlich den, daß das aus diesen Substanzen erzeugte Cyclobutadien keine Bande bei 653 cm^{-1} aufzuweisen scheint. Zwar ist die registrierte Absorption bei 573 cm^{-1} nur schwach, aber doch intensiv genug, daß auch die zugehörige Bande bei 653 cm^{-1} - vgl. die bei der Spaltung des Anhydrids 9 und des Lactons 13 gemessenen Spektren - hätte beobachtet werden müssen.

3.5. Photolyse von Masamune-Äther 11

3.5.1 Vorbemerkung

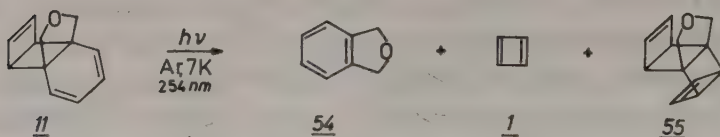
Analog dem tetracyclischen Äther 5b (Abschn. A 2) sollte auch der Grundkörper 11 einer Photospaltung in Phthalan 54 und Cyclobutadien 1 zugänglich sein. Wie in der Einleitung bereits geschildert, hat Masamune ^[31] diese Hypothese experimentell bestätigen können. So unterliegt Äther 11 bei Bestrahlung in einer organischen Matrix bei 77 K einer schnellen Fragmentierung in 1 und das aromatische Partnermolekül 54. Es lag nahe, die Photospaltung von 11 in Argon bei 7 K zu studieren, dies umso mehr, als diese Substanz inzwischen relativ leicht zugänglich geworden ist. So führt



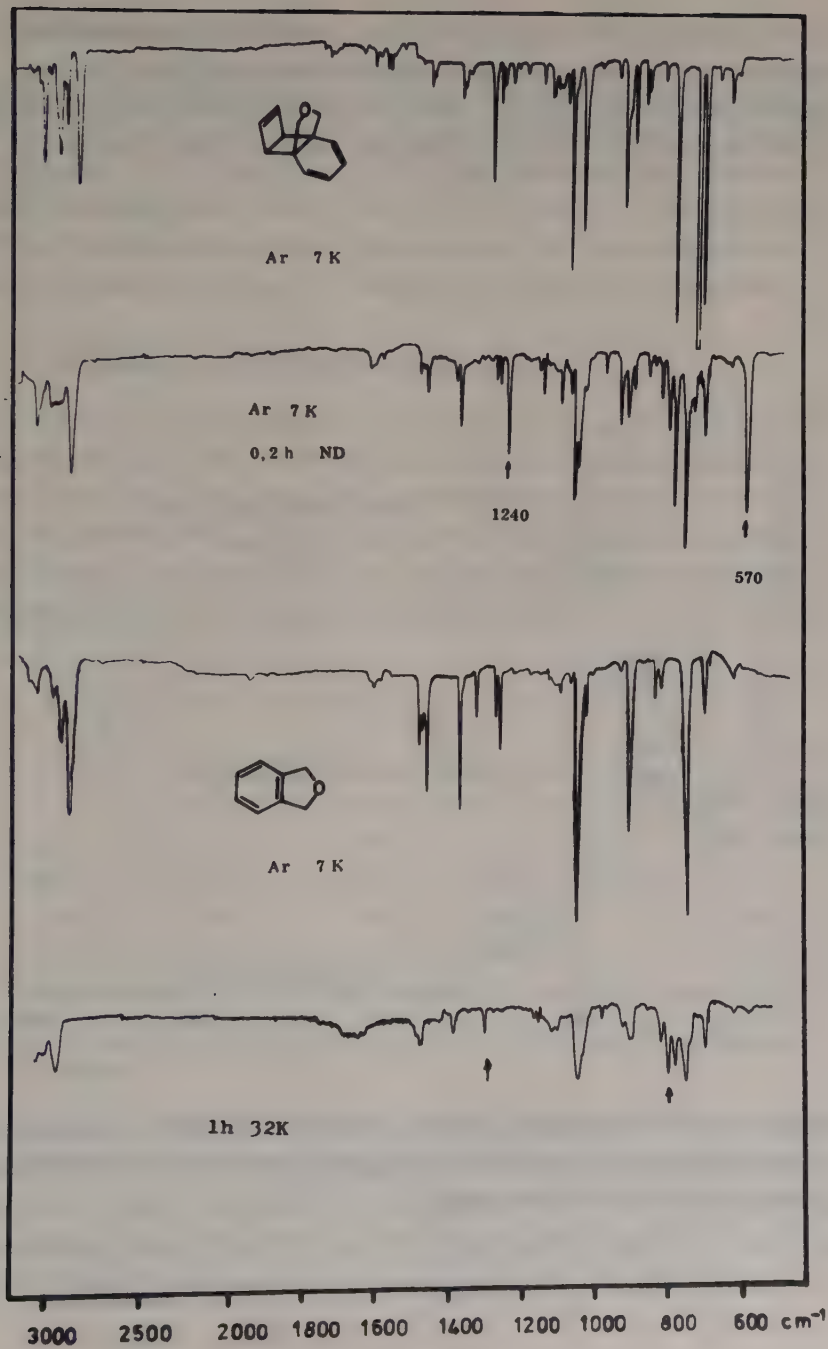
nach Martin [29] die Thermolyse des polycyclischen Äthers 53 bei 105°C praktisch quantitativ zu dem gewünschten Produkt 11.

3.5.2 Belichtung von Äther 11 bei 7 K

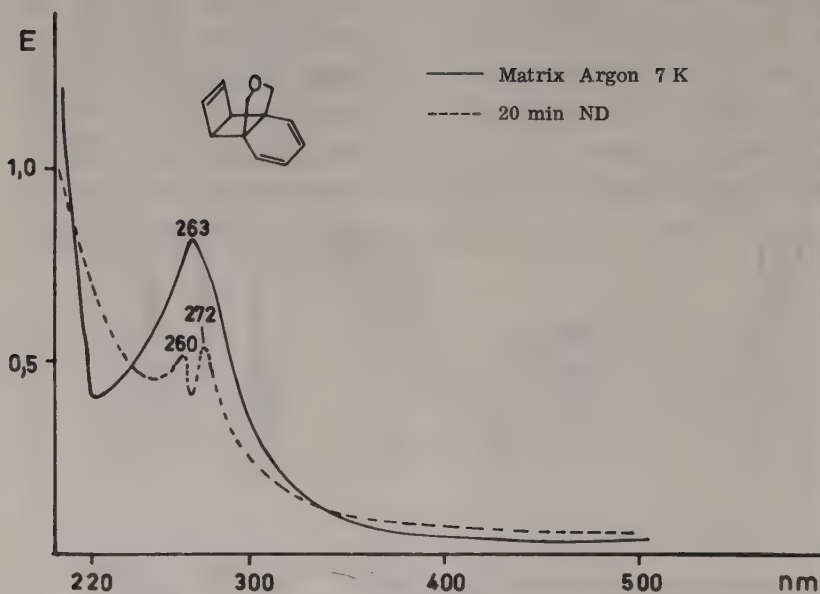
Bestrahlt man den in einer Argon-Matrix isolierten Äther 11 mit zwei Niederdrucklampen bei 7 K, so ist bereits nach fünf Minuten kein Ausgangsprodukt mehr nachzuweisen. Im IR-Spektrum sind dann deutlich die Banden von Phthalan zu erkennen, außerdem zwei intensive Absorptionen bei 1240 und 570 cm⁻¹. In eklatantem Gegensatz zu den Beobachtungen bei der Spaltung von Anhydrid 9 oder Lacton 13 ist eine "Cyclobutadien-Bande" bei 653 cm⁻¹ nicht zu erkennen. Neben Phthalan und Cyclobutadien muß bei der Photospaltung noch eine dritte Substanz entstehen; die zu registrierenden Banden deuten auf eine Struktur vom Typ des Pentacyclus 53 hin. Ein Vergleich der Spektren zeigt jedoch, daß das Photoisomere nicht diese Struktur haben kann. Man muß vielmehr vermuten, daß bei der photochemischen Anregung von 11 in Konkurrenz zu der Spaltung eine Cyclisierung des Cyclohexan-Ringes eintritt, aber nicht unter Bildung der Thermolyse-Vorstufe 53, sondern des dazu stereoisomeren Äthers 55.



Beim Auftauen der Argon-Matrix auf 32 K verschwinden die beiden Banden bei 1240 und 570 cm⁻¹, gleichzeitig treten die Banden für das syn-Dimere 27 auf. Ohne es mit genauen Zahlenangaben belegen zu können, sei darauf hingewiesen, daß man an Hand der Auftauversuche den Eindruck gewinnen kann, die Dimerisierung laufe schneller ab als bei entsprechenden Versuchen in der Anhydrid- bzw. Lacton-Serie.



Der UV-spektroskopische Verlauf der Photolyse von 11 in der Argon-Matrix zeigt folgendes Bild: Das Maximum der Ausgangsverbindung bei 263 nm ist nach der Belichtung nicht mehr zu erkennen. Dafür treten die Absorptionsmaxima von Phthalan bei 260 und 272 nm auf. Nicht nur in der Lage, auch in der Form entspricht das



Spektrum nach der Photolyse ganz dem von authentischem Phthalan. Auch diese Befunde bestätigen also, daß das Cyclobutadien 1 keine Absorptionen im langwelligen UV-Bereich oberhalb von 290 nm besitzt.

3.5.3 Diskussion der Ergebnisse

Was sich im voranstehenden Kapitel, nämlich bei der Photospaltung des Esters 12 und des Anhydrids 50 schon angedeutet hat, wird durch die beim Äther 11 gemachten Beobachtungen voll bestätigt: Freies Cyclobutadien hat entgegen den Aussagen von Krantz und Chapman keine Bande bei 653 cm^{-1} im IR-Spektrum. Daraus ergeben sich wichtige Konsequenzen bezüglich der bisher gemachten, aber offensichtlich auf falschen Voraussetzungen beruhenden Aussagen über die Struktur von Cyclobutadien.

3.6 Zur Struktur des unsubstituierten Cyclobutadiens

Die geschilderten Ergebnisse bekunden, daß für das Cyclobutadien verschiedene IR-Spektren gemessen werden, je nachdem, welche Photovorstufen gespalten werden. Der besseren Übersicht halber sind die unterschiedlichen IR-Spektren in Abbildung 7 einander gegenübergestellt. Die herausstehenden Merkmale sind, daß bei Spaltung von Anhydrid 9 eine Doppelbande bei 1241 und 1237 cm^{-1} registriert wird und bei Belichtung von Äther 11 die Absorption bei 653 cm^{-1} fehlt.

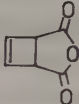
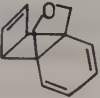
 <u>9</u>	 <u>13</u> KRANTZ ^[14] CHAPMAN ^[15] Eig. Vers.	 <u>11</u>	 <u>1</u> D_{4h} ber.
— 1241 + 1237 653 573	— 3040 1238 1240 653 650 573 570	— 1240 — 570	3000 gesch. 1236 660 576

Abb. 7: IR-Spektren von Cyclobutadien 1 [cm^{-1}] in Abhängigkeit vom Ausgangsprodukt.

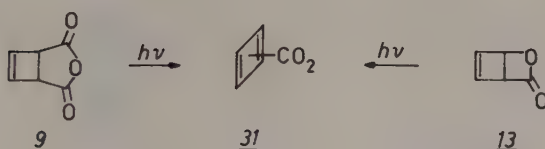
Mit aufgenommen in Abbildung 7 ist das von Krantz und Mitarbb.^[14] für ein quadratisches Cyclobutadien berechnete IR-Spektrum. Unabhängig von der vorausgesagten Lage dieser Banden ist festzuhalten, daß schon aus der Zahl der IR-aktiven Schwingungen eine eindeutige Aussage über die Geometrie des Cyclobutadiens möglich ist. Eine quadratische Struktur (D_{4h}) erlaubt vier, eine rechteckige (D_{2h}) sieben IR-aktive

D _{4h}			D _{2h}		
Anzahl	Rasse	IR	Anzahl	Rasse	IR
2	A _{1g}	ia	4	Ag	ia
1	A _{2u}	a	2	Au	ia
1	A _{2g}	ia	3	B _{1g}	ia
2	B _{2g}	ia	1	B _{1u}	a
2	B _{2u}	ia	1	B _{2g}	ia
2	B _{1g}	ia	3	B _{2u}	a
1	Eg	ia	1	B _{3g}	ia
3	Eu	a	3	B _{3u}	a
4 infrarote Schwingungen			7 infrarote Schwingungen		

Abb. 8: Anzahl der Fundamentalschwingungen von Cyclobutadien in Abhängigkeit von der Geometrie des Ringes.

Fundamentalschwingungen (Abb. 8). Da die von Krantz und Chapman mitgeteilten Spektren sich nahezu ideal mit den Voraussagen für ein D_{4h}-Cyclobutadien decken, sind diese als Beweis für eine quadratische Struktur von 1 gewertet worden. Dieser Schluß wird dadurch bekräftigt, daß auch die IR-Spektren von partiell deuterierten Cyclobutadienen ^[17] ganz in dieses Bild passen. Unsere Versuche zeigen jedoch, daß zumindest aus der Zahl der Banden keine Zuordnungen zu einer bestimmten Geometrie getroffen werden dürfen. Da Cyclobutadien offenbar nur zwei für eine Beobachtung genügend intensive Banden bei 1240 und 570 cm⁻¹ besitzt, ist die Zahl sowohl für quadratisches als auch für rechteckiges Cyclobutadien zu klein. Als Argument für eine quadratische Struktur kann höchstens dienen, daß bei einer Verzerrung des Rings die Bande bei 1240 cm⁻¹ aufgespalten sein müßte. Der naheliegende Schluß, daß man genau diese Aufspaltung bei der Belichtung des Anhydrids 9 beobachtet, ist aber nicht zulässig. Der Unterschied von nur 4 cm⁻¹ (1241 - 1237 cm⁻¹) ist dafür ^[17a] zu gering. Die beobachtete Aufspaltung ist wahrscheinlich dadurch verursacht,

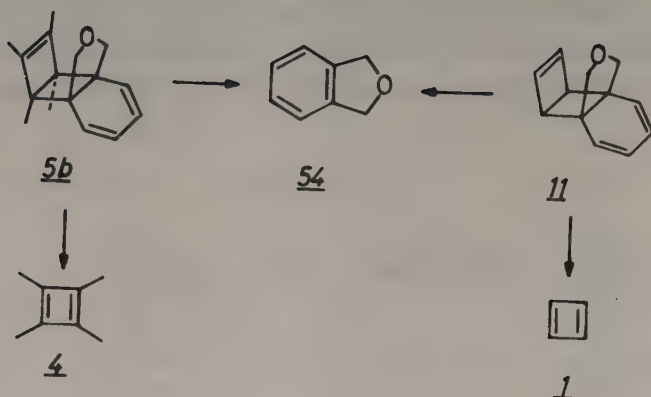
daß zwei Cyclobutadien-Sorten nebeneinander vorliegen, z.B. freies und komplexiertes Cyclobutadien. Noch nicht erklärt ist, warum bei der Photofragmentierung des Äthers 11 die Bande bei 653 cm^{-1} fehlt. Wir glauben, daß diese nicht Cyclobutadien, sondern komplexgebundenem CO_2 zuzuordnen ist. Anders ausgedrückt, weder bei der Spaltung von Anhydrid 9 noch der von Lacton 13 wird freies Cyclobutadien gebildet.



Was wirklich entsteht, ist eine mit CO_2 assoziierte Spezies 31. Ist dies der Fall, so kann das als Ligand dienende CO_2 in Folge der Aufhebung der Entartung der Deformationsschwingung Ursache für eine Doppelbande bei 660 und 653 cm^{-1} sein. Für diese Deutung spricht auch, daß bei vollständiger photochemischer Sekundärsplattung des Cyclobutadiens in zwei Acetylen-Moleküle diese beiden Banden erhalten bleiben, weil jetzt offenbar ein entsprechendes Assoziat zwischen Acetylen und CO_2 vorliegt⁺⁾ .

Stimmt diese Interpretation, so darf bei der photochemischen Erzeugung von Cyclobutadien in einer Argon-Matrix nie außer acht gelassen werden, welche Partnermoleküle zugegen sind. Läßt man die von uns eingesetzten Photovorstufen Revue passieren, so ist freies Cyclobutadien am ehesten bei der Spaltung von Äther 11 zu erwarten. Dies läßt sich aus der Beobachtung schließen, daß unkomplexiertes Tetramethylcyclobutadien auch nur aus dem Äther 5b, aus dem Anhydrid 5a und dem Ester 5c jedoch Charge-Transfer-Komplexe^[18] gebildet werden.

⁺⁾ In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß man diese Doppelbanden auch dann beobachtet, wenn Acetylen und CO_2 zusammen mit Argon aufgedampft werden und anschließend ein IR-Spektrum bei 7 K aufgenommen wird.



Da Cyclobutadien offenbar durch zwei IR-Banden bei 1240 und 570 cm^{-1} charakterisiert ist, erhebt sich die Frage, welche Schwingungen diese Absorptionen verursachen und ob es vernünftig ist, daß gerade diese sichtbar sind. Dazu sind in Abbildung 9 die Fundamentalschwingungen von quadratischem Cyclobutadien aufgeführt. Die IR-aktiven Schwingungen sind eingerahmt und mit den zugeordneten Wellenzahlen ^[17a] gekennzeichnet. Daraus ergibt sich, daß die beiden beobachtbaren Banden einer Ringschwingung (1236 cm^{-1}) und der "out of plane" -C-H-Deformationsschwingung von quadratischem Cyclobutadien zugeschrieben werden können⁺⁾ .

⁺⁾ Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke sind wir für seine Hilfe für die Interpretation der Schwingungsspektren zu großem Dank verpflichtet.

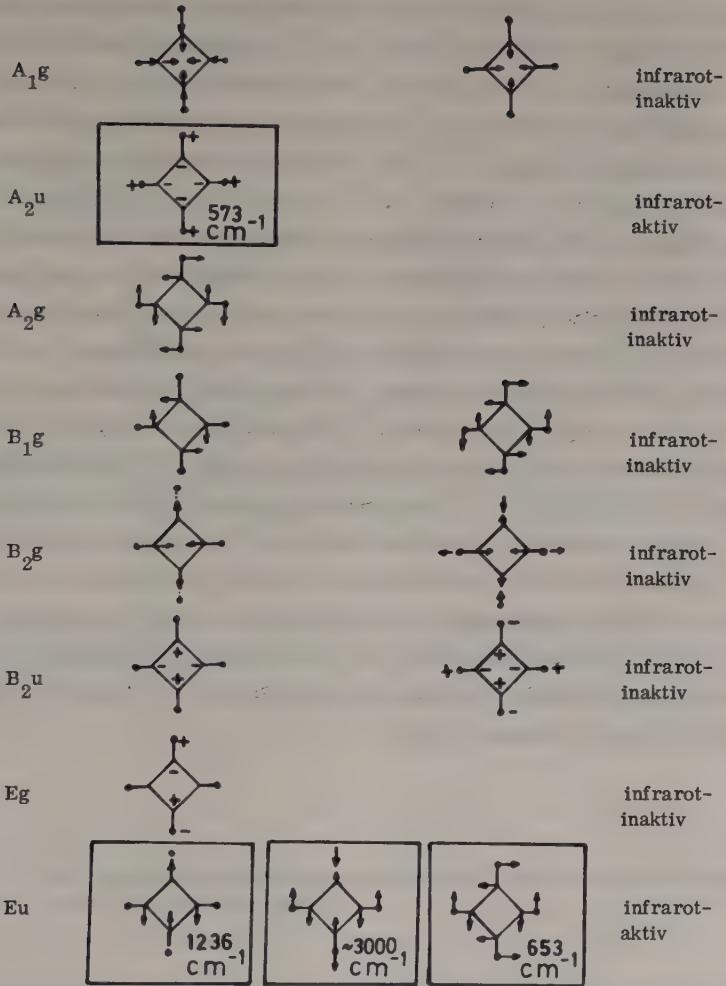


Abb. 9: Fundamentalschwingungen von quadratischem Cyclobutadien.

Ein Problem besteht aber nach wie vor. Wenn das IR-Spektrum am besten mit einer quadratischen Struktur zu vereinbaren ist, dann sollte dieses wahrscheinlich einen Triplett-Grundzustand besitzen (s. Abschn. A 1). Dagegen sprechen aber alle bisherigen Erfahrungen, so z.B. die Tatsache, daß die Dimerisierung von 1 immer stereospezifisch zum syn-Dimeren 27 abläuft und ein ESR-Signal nie gefunden worden ist. Die Erklärung von Dewar ^[5], daß 1 bei photochemischer Erzeugung und bedingt durch die Barriere (s. Anlage) von 3.5 kcal/mol für den Übergang von QT- in RS-Cyclobutadien unter Matrix-Bedingungen beständig sein soll, ist ebenfalls nicht sehr überzeugend. Vielleicht liegt ein Weg aus dem Dilemma, daß zwar IR-spektroskopisch eine quadratische Struktur angezeigt wird, aber nach der Theorie die RS-Form stabiler sein sollte, darin, daß man es im Falle des Cyclobutadiens mit einem dynamischen Jahn-Teller-Effekt zu tun hat. Ob dies möglich ist, hängt von der relativen Lage von RS- und QS-Cyclobutadien zur Nullpunktsenergie des Systems ab ^[30]. In Abbildung 10 sind drei exemplarische Situationen dargestellt. Träfe Fall A (statistischer Jahn-Teller-Effekt) zu, dann müßte eine rechteckige Geometrie gefunden werden. Beschreiben aber die Potentialkurven B oder C (dynamischer Jahn-Teller-Effekt) das Cyclobutadien-System in adäquaterer Weise, dann ist die dynamische Umwandlung der beiden rechteckigen Cyclobutadien-Formen auch im IR-Spektrum per definitionem nicht mehr beobachtbar. Alle Widersprüche wären behoben, wenn diese Beschreibung zuträfe und Cyclobutadien müßte dann als ein Molekül mit effektiv quadratischer Struktur betrachtet werden.

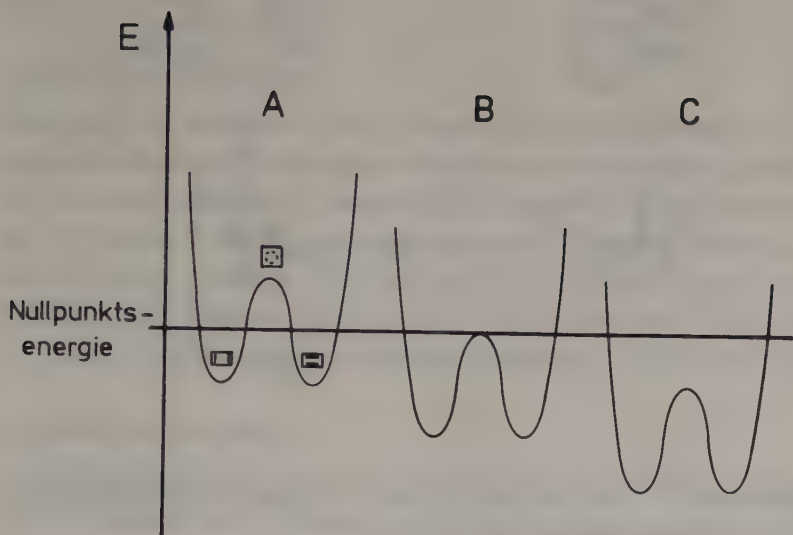
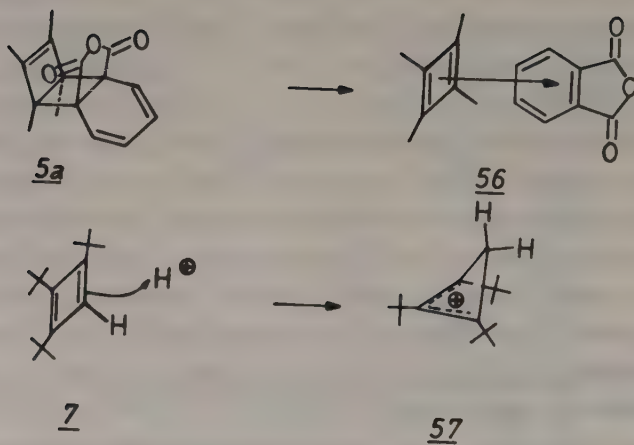


Abb.10: Unterschied zwischen statischem und dynamischem Jahn-Teller-Effekt für den Fall des Cyclobutadiens.

Jedenfalls kann man sagen, daß sich auf Grund unserer Untersuchungen nunmehr auch das unsubstituierte Cyclobutadien gut in das Bild der bekannten Eigenschaften von alkyl-substituierten Cyclobutadienen einfügen läßt. Die Tendenz von 1 zur Assoziat-Bildung hat ihre Parallele in den vorzüglichen Donor-Eigenschaften von Tetramethylcyclobutadien, wie die Bildung des Charge-Transfer-Komplexes 56 aus 5a ^[18] be-weist und dem stark basischen bzw. nucleophilen Verhalten von Tri-tert.-butyl-



cyclobutadien ^[31], die exemplarisch durch die Addition eines Protons an 7 zu dem Homocyclopropenyl-Ion 57 belegt sei.

C Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über Versuche berichtet, die zum Ziel hatten, sowohl Tri-tert.-butyl-cyclobutadien 7 als auch den unsubstituierten Grundkörper 1 in Edelgas-Matrices bei 7 K zu erzeugen und deren spektrale Eigenschaften zu erforschen.

Tri-tert.-butyl-cyclobutadien

Bestrahlung von 2.3.4-Tri-tert.-butyl-cyclopentadienen 6 in Argon bei 7 K mit Licht der Wellenlänge 254 nm führt nur zu einer Isomerisierung zum 2.3.6-Tri-tert.-butyl-cyclopentadienen 8. Dagegen entsteht bei Bestrahlung mit langwelligem Licht (> 300 nm) bevorzugt das gewünschte Tri-tert.-butyl-cyclobutadien 7. Die IR- und UV-spektroskopische Verfolgung dieser Reaktion erlaubt wertvolle Hinweise nicht nur bezüglich des Mechanismus der Photofragmentierung von 6, sondern auch darauf, warum das stellungsisomere Cyclopentadienen 8 völlig photostabil ist.

Unsubstituiertes Cyclobutadien

Mit Hilfe der Erfahrungen, die im ersten Teil der Arbeit bei der Matrix-Isolierung relativ hochmolekularer Verbindungen gemacht worden sind, ist es gelungen, das unsubstituierte Cyclobutadien 1, ausgehend von verschiedenen Photovorstufen, in Argon bei 7 K zu erzeugen und seine Eigenschaften zu studieren.

Bestrahlung von Cyclobuten-dicarbon säureanhydrid 9 in Argon bei 7 K führt glatt und in hoher Ausbeute zu Cyclobutadien, CO_2 und CO.

Um einen Vergleich mit dem von Krantz und Chapman unter analogen Bedingungen aus dem Corey-Lacton 13 erhaltenen Cyclobutadien zu haben, ist auch diese Verbindung von uns noch einmal untersucht worden. Dabei hat sich eine Diskrepanz insofern ergeben, als bei der Spaltung von 13 im wesentlichen zwar das gleiche IR-Spektrum registriert wird wie bei der Photofragmentierung von 9, die dem Cyclobutadien zugehörige Bande bei 1240 cm^{-1} in dem einen Fall als Singulett (aus 13), im anderen aber als Dublett (aus 9) erscheint. Im Zusammenhang mit dem Versuch, diesen Widerspruch zu klären, haben wir einen einfachen Weg zur Synthese von Cyclopentadienen 37 erschlossen. Dieses interessante Molekül kann in der

Argon-Matrix dadurch erzeugt werden, daß o-Benzochinon zunächst mit langwelligem Licht in das entsprechende Bisketen 40 umgewandelt wird, welches bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 254 nm und Abspaltung von CO Cyclopentadienon 37 ergibt.

Eine Ausweitung unserer Versuche auf Cyclobutadien-Vorstufen mit dem Tricycloc-deca-trien-Ringgerüst 42 hat ergeben, daß unter Matrix-Bedingungen die Kohlenwasserstoffe 44 und 46 photostabil sind. Dagegen lassen sich unter analogen Bedingungen der Ester 12 und das Anhydrid 50 - wenn auch nur zu einem unbefriedigenden Anteil an nachweisbarem Cyclobutadien - spalten. Die dabei erzielten Ergebnisse deuten darauf hin, daß die von den amerikanischen Autoren über das Cyclobutadien gemachten Aussagen revidiert werden müssen.

Entscheidende neue Daten haben sich aus der Untersuchung der Photospaltung des Äthers 11 in Argon bei 7 K ergeben. Aus unseren Befunden muß gefolgert werden, daß freies Cyclobutadien im IR-Spektrum nur zwei für die Beobachtung genügend intensive Banden aufweist und bei der Fragmentierung von Anhydrid 9 und Lacton 13 ein Assoziat zwischen Cyclobutadien und CO₂ gebildet wird.

Die von uns gewonnenen Informationen sprechen dafür, daß Cyclobutadien als ein Molekül mit effektiv quadratischer Struktur aufzufassen ist.

D Experimenteller Teil

1 Isolierung reaktiver Spezies in einer Edelgasmatrix

1.1 Allgemeine Hinweise

Spektrographen

Zur Aufnahme der Tieftemperatur-Spektren wurden folgende Spektrographen verwendet:

IR-Spektren: Ultrarot-Spektrometer 521 der Firma Perkin-Elmer u. Co. GmbH, Überlingen/Bodensee.

Als Eichbande diente die Absorption einer Polystyrol-Folie bei 1601 cm^{-1} .

UV-/VIS-Spektren: Optisches Spektrometer Cary 14 der Firma Varian GmbH Deutschland, Darmstadt.

Lampen

Hg-Niederdrucklampen (ND):

Flächenstrahler aus Quarzglas, regelbar bis max. 150 W, der Firma A.Grüntzel, Karlsruhe.

Hg-Hochdrucklampen (HD):

Gehäuse:	Lampentyp:
Firma Wild	Osram - HBO 200
Firma Spindler & Hoyer, Göttingen	Osram - HBO 200/2
Firma Schöffel Instrument GmbH, Trappenkamp	Osram - HBO 500/2
Monochromator LHA 165 (M)	Osram - XBO 2500.

Spektroskopische Fenster

KBr, BaF₂, CaF₂, Quarz, der Firma Korth KG., Kiel, und Oriol Optik GmbH, Darmstadt.

Matrix-Materialien

Ar, Kr, N₂, CO und CO₂ (Reinheitsgrad 99,9996 %),

der Firma Messer-Griesheim GmbH, Duisburg.

Filter

Bei Verwendung von Hg-Niederdrucklampen:

Vycor-Filter der Firma Gräntzel (Absorption unterhalb 254 nm).

Bei Verwendung von Hg-Hochdrucklampen:

Wärmefilter:	Kantenfilter:	Interferenzfilter:
KG 1	WG 280	$\lambda_{\max}$ ca. 439
	WG 295	" " 411
	WG 305	" " 403
	WG 335	" " 311
	WG 360	maximale Durch-
	GG 420	lässigkeit
	OG 570	

der Firma Schott u.Gen., Mainz.

1.2 Anlage zur Erzeugung von Edelgasmatrixen

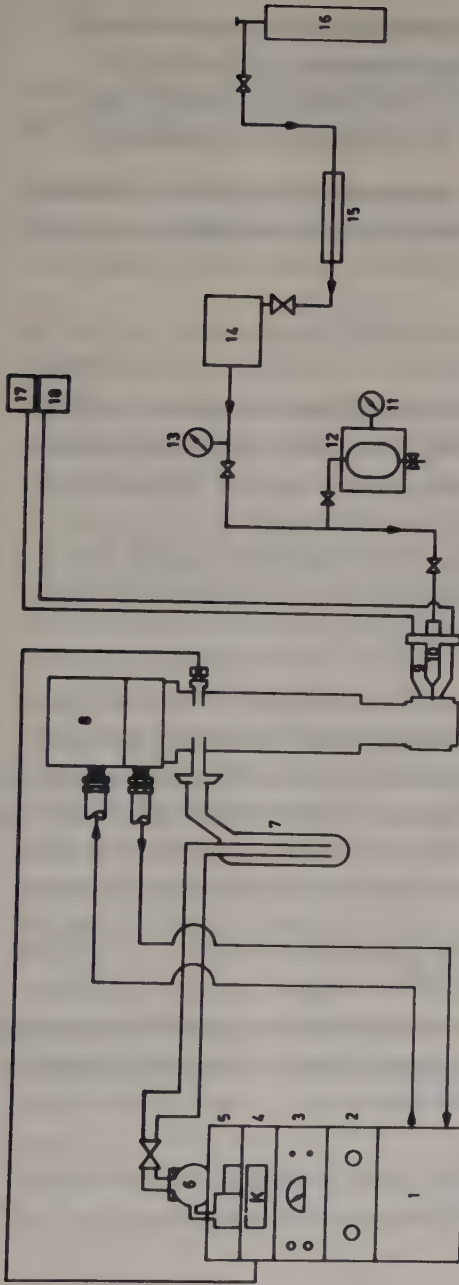
Als Kühlaggregat verwendeten wir ein DISPLEX CLOSED CYCLE Refrigeration System der Firma Air Products and Chemicals, Modell CSA 202, Vertrieb: H.Erben GmbH, Düsseldorf.

Eine Anlage (s. Abb.11) besteht im Prinzip aus 3 Hauptelementen:

- 1) Einem Kompressor mit entsprechenden Regeleinheiten für den Druck- und Entspannungsteil.
- 2) Einem Kryostaten mit einer Standard-Tieftemperatur-IR-Zelle mit zusätzlichem Gaseinlaßsystem.

Die Bestandteile dieser Zelle sind im einzelnen: Ein drehbares, spektroskopisch durchlässiges Fenster als Matrix-Träger, auf das die Gasmischung aufkondensiert wird;

ein Kühlfinger mit gutem thermischen Kontakt zum Probenhalter, ein äußerer Vakuummantel mit spektroskopisch durchlässigen Fenstern und einer Temperaturkontroll- und Regeleinheit für den Probenraum.



- | | | |
|-----------------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| 1. Kompressor | 9. Ofen für kristalline Substanzen | 17. Ofentemperaturanzeige |
| 2. Temperatur-Regelung | 10. Probenkammer | 18. Ofentemperaturregelung |
| 3. Druckmeß-Gerät | 11. Manometer | |
| 4. Temperatur-Anzeige | 12. Vakuum-Glasapparatur | |
| 5. Öl-Vorpumpe | 13. Manometer für den Ar-Druck | |
| 6. Hochvakuum-Turbomolekularpumpe | 14. Ar-Vorratsbehälter | |
| 7. Kühlfalle | 15. Ar-Reinigung | |
| 8. Kryostat | 16. Ar-Bombe | |

Abb. 11: Schematische Darstellung der Anlage für spektroskopische Untersuchungen von matrixisolierten Verbindungen.

- 3) Einem Probenaufbereitungsteil, bestehend aus einem Edelgasvorrat mit konstantem Volumen, einer Vakuum-Glasapparatur zur Aufnahme von Substanzen mit hohem Dampfdruck und einer direkt am Kryostaten angeschlossenen heizbaren Kammer für das Aufbringen von Festsubstanzen.

Das Mischungsverhältnis sowie die aufgedampfte Gesamtmenge der Mischung kann durch Ablesen der Druckdifferenz an entsprechend installierten Manometern ermittelt werden.

1.3 Kondensationstemperaturen

Eine wichtige Voraussetzung für eine erfolgreiche Probenherstellung ist, daß die Diffusion eines reaktiven Teilchens A durch ausreichende Isolation und genügend tiefe Temperatur unterbunden wird. Es gilt folgende Faustregel: Die Isolierung einer Spezies wird durch Diffusion gestört, wenn die Temperatur (T_m) in der Matrix auch nur kurzfristig über die Hälfte ihres Schmelzpunktes ansteigt [32]. So kann z.B. Cyclobutadien 1 in einer Argon-Matrix bei 32 K bereits abreagieren. Eine Isolierung oberhalb 32 K ist unmöglich.

Diese Temperaturangaben beziehen sich auf die Matrix selbst. Sie kann während des Betriebs um einige Grade höher als die des Trägers (Kühlfinger) sein. Bei großer Wärmebelastung (z.B. beim Abscheiden oder bei der Photolyse, insbesondere bei Verwendung von Hochdrucklampen) kann die Temperatur des Trägers (KBr) so stark ansteigen, daß die Matrix weich wird. Das heißt, es ist notwendig, die Temperaturdifferenz zwischen Kühlfinger und Probe zu überwachen. Die gemessene Temperaturdifferenz gibt auch einen Hinweis darauf, ob der Wärmekontakt zwischen der Matrix und dem Kühlfinger noch vorhanden ist.

Die Temperatur des Fensters wird mit einem Thermoelement [Gold-Eisen-Legierung (0.07 % Eisen) / Chromel] in einer Bohrung im Fenster (KBr usw.), das mit Indium ausgegossen ist, gemessen.

1.4 Matrix/Probe- (M/A)-Verhältnis und Kondensationsgeschwindigkeit

Folgende weiteren wichtigen experimentellen Parameter, die erwähnt werden müssen, sind für die Güte der Isolierung einer reaktiven Spezies von entscheidender Bedeutung.

Die Variablen, welche die Herstellung einer Matrix beeinflussen, sind die Matrixtemperatur, das Matrixmaterial, das Mischungsverhältnis (M/A) von Matrixatomen zu der Zahl an eingeschlossenen Molekülen und die Abscheidungs geschwindigkeit.

Um eine klare, spektroskopisch durchlässige Matrix zu erhalten, sollten die Variablen folgendermaßen gewählt werden: Die Fenstertemperatur muß - wie schon unter Punkt 1.3 erwähnt - um einiges tiefer als die Hälfte der Temperatur des Schmelzpunktes des Matrixbildners liegen; bei Argon-Matrices sind Temperaturen von 7 bis 20 K angebracht.

Wird durch höhere Wärmebelastungen (Auftauversuche) eine Matrix-Temperatur erreicht, die über 20 K liegt, so ist eine ausreichende Isolation nur möglich, wenn man ein Edelgas mit höherem Schmelzpunkt auswählt. Dennoch kann dieser erhebliche Vorteil durch eine Trübung der Matrix verloren gehen, während die Streuung stark zunimmt und die Aufnahme von Spektren unmöglich wird. Die Konzentration, oder das Verhältnis M/A, ist der dritte Parameter, der beeinflussbar ist. Bei unseren Experimenten zeigte sich, daß bei fast allen Substanzen, die in Argon bei 7 K isoliert wurden, ein Mischungsverhältnis von $M/A \approx 500/1$ ausreichte, um eine gute Isolierung zu gewährleisten. Bei kleineren M/A-Werten ist eine Reaktion der eingeschlossenen Spezies mit sich selbst nicht mehr auszuschließen.

Schließlich ist die Kondensationsgeschwindigkeit für das Gelingen einer guten Matrix außerordentlich wichtig. Edelgas- und Stickstoff-Matrices zeigen eine schlechte Wärmeleitfähigkeit und erwärmen sich infolgedessen während des Aufdampfens. Wenn die Schichtdicke der Matrix anwächst, kann das Freiwerden der Sublimationswärme an der Oberfläche zu einem beträchtlichen Temperaturgradienten in der Probe führen.

Man kann dieser Schwierigkeit in den meisten Fällen dadurch aus dem Wege gehen, daß man die Kondensationsgeschwindigkeit, soweit noch irgend möglich, herabsetzt.

Nach eigenen Erfahrungen ist eine optimale Isolierung bei einer Aufdampfgeschwindigkeit von ca. 1 bis 5 mmol/h erreichbar.

1.5 Probenherstellung

Gasförmige Substanzen und Flüssigkeiten (ca. 5 mg) mit hohem Dampfdruck werden nach sorgfältiger Reinigung in eine thermostatisierte Vakuum-Glasapparatur eingebracht und mit dem entsprechenden Überschuß an Matrix-Bildner versetzt. Nach vollständiger Durchmischung wird die Probe auf das rechtwinklig zur Einlaßdüse gebrachte Fenster mittels eines variablen Nadelventils aufgedampft.

Bei kristallinen Substanzen (ca. 5 mg) wird im Prinzip genauso verfahren. Bedingt durch den niedrigen Dampfdruck wird die Probe jedoch hier in einen direkt an den Kryostaten angeschlossenen heizbaren Ofen mit Mischkammer eingebracht. Die Menge an aufgedampfter Substanz kann durch eine variable Einspritzdüse, durch unterschiedliche Substanzkammeröffnungen, die einstellbare Ofentemperatur sowie die Argon-Aufdampfgeschwindigkeit bestimmt werden.

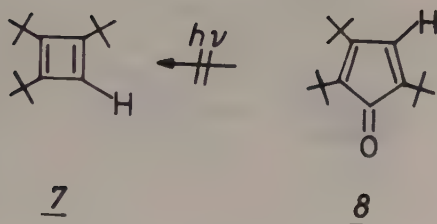
2 Photolysen

Die nachstehend aufgeführten Photovorstufen wurden unter den angegebenen Bedingungen aufgedampft und in den Edelgas-Matrices bestrahlt. Das Ergebnis der Photolysen wurde anschließend IR- und UV-spektroskopisch untersucht.

Die Ausgangssubstanzen 9, 36, 39 wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

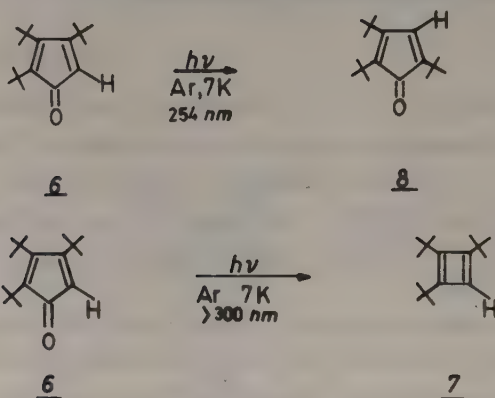
Für die Überlassung der Substanzproben 6, 8, 11, 50, 17, 44 und 46 danke ich Herrn Dipl.-Chem. W.Sauer, Frau U.Stanior sowie Herrn Prof.Dr. T.Sayrac, Fachbereich Chemie der Universität Marburg.

2.1 Photolyse von 2,3,5-Tri-tert.-butyl-cyclopentadienon 8



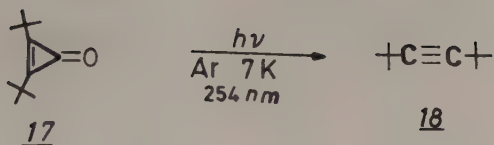
Versuch	Matrix (Ar) Temp. [K]	Photolysedauer		Lampe	Auftauversuche	
		IR	UV		Dauer	Temp.
		[min]			[min]	[K]
1	7	600	—	2 ND	—	—
2	7	600	—	HD	—	—

2.2 Photolyse von 2.3.4-Tri-tert.-butyl-cyclopentadienon 6



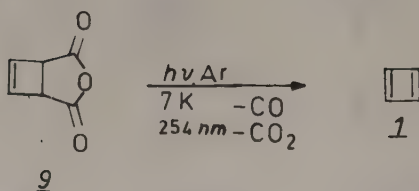
Versuch	Matrix (Ar) Temp. [K]	Photolysedauer IR [min]	UV	Lampe	Auftauversuche Dauer [min]	Temp. [K]
1	7	1350	—	2 ND	30	30
2	30	120	—	2 ND	—	—
3	7	375	—	HD	—	—
4	7	360	—	2 ND	—	—
	7	230	—	HD	—	—
5	7	180	—	2 ND	—	—
	7	92	—	HD	90	23
6	7	90	—	HD	—	—
	7	180	—	2 ND	—	—
7	7	90	—	HD	240	28-40
8	7	990	—	HD	—	—
	7	150	—	2 ND	90	28-55
9	7	900	—	HD	—	—
	7	500	—	2 ND	600	28-32
10	7	60	—	HD	24	27-45
11	7	—	60	HD	—	—
12	7	—	40	HD	—	—
13	7	—	60	ND	—	—

2.3 Photolyse von Di-tert.-butyl-cyclopropenon 17



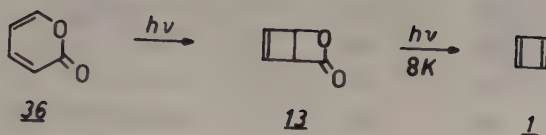
Versuch	Matrix (Ar) Temp. [K]	Photolysedauer		Lampe	Auftauversuche	
		IR	UV		Dauer [min]	Temp. [K]
		[min]				
1	7	90	—	2 ND	—	—

3.1 Photolyse von Cyclobuten-dicarbonsäureanhydrid 9



Versuch	Matrix (Ar) Temp. [K]	Photolysedauer IR [min]	UV	Lampe	Auftauversuche Dauer [min]	Temp. [K]
1	7	360	—	2 ND	10	50
2	7	120	—	2 ND	—	—
3	8	360	—	2 ND	—	—
4	7	960	—	2 ND	15	37
5	7	2180	—	2 ND	80	32
6	7	960	—	2 ND	200	33-100
7	7	210	—	2 ND	70	30
8	7	300	—	2 ND	810	20-100
9	7	240	—	2 ND	320	32-45
10	7	150	—	2 ND	200	30-80
11	7	210	—	2 ND	840	30
12	7	—	120	2 ND	—	—
13	7	—	60	2 ND	30	32

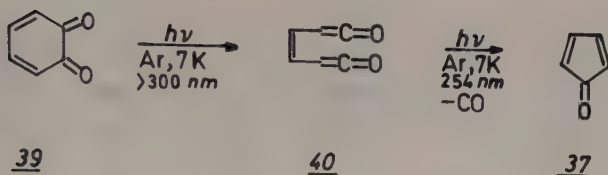
3.2 Photolyse von α -Pyron 36



Versuch	Matrix		Photolysedauer		Lampe	Auftauversuche	
	Temp. [K]	Mater.	IR [min]	UV		Dauer [min]	Temp. [K]
1	7	Ar	1140	—	HD	—	—
2	7	Ar	720	—	HD	—	—
3	7	Ar	175	—	2 ND	—	—
	7	Ar	1200	—	HD	—	—
4	7	Ar	120	—	2 ND	510	22-37
	7	Ar	1320	—	HD	—	—
5	7	Ar	120	—	2 ND	60	30
	7	Ar	1740	—	HD	—	—
6	7	Ar	535	—	2 ND	60	34
	7	Ar	810	—	HD	—	—
7	7	Ar	180	—	2 ND	160	35
	7	Ar	960	—	HD	—	—
9	7	Ar	240	—	2 ND	65	35
	7	Ar	180	—	2 ND	—	—
10	7	Ar	2700	—	HD	—	—
	7	Ar	420	—	2 ND	—	—

11	7	Ar	1140	—	HD	—	—
	7	Ar	420	—	2 ND	180	35
12	7	Ar	2940	—	HD	—	—
	7	Ar	570	—	2 ND	100	35
13	7	Ar	120	—	290 nm M	—	—
	7	Ar	60	—	330 nm M	—	—
	7	Ar	900	—	HD	—	—
	7	Ar	40	—	434 nm M	—	—
	7	Ar	40	—	545 nm M	—	—
	7	Ar	40	—	335 nm M	—	—
	7	Ar	2220	—	HD	—	—
	7	Ar	120	—	290 nm M	—	—
	7	Ar	90	—	230 nm M	—	—
	7	Ar	120	—	2 ND	15	34
	7	Ar	600	—	365 nm M	—	—
	7	Ar	780	—	2 ND	40	35
	7	Kr	1020	—	HD	—	—
	7	Kr	60	—	2 ND	50	40
17	7	Kr	960	—	HD	—	—
	7	Kr	120	—	2 ND	10	40
18	7	N ₂	1920	—	HD	—	—
	7	N ₂	180	—	2 ND	—	—
19	7	Ar	1020	—	HD	—	—
	7	Ar	120	—	2 ND	—	—
20	7	Ar	900	—	HD	—	—
	7	Ar	150	—	2 ND	232	20-70
21	7	Ar	720	—	HD	—	—
	7	Ar	120	—	2 ND	530	30-70
22	7	Ar	—	540	HD	—	—
	7	Ar	—	60	2 ND	60	32
23	7	Ar	—	360	HD	—	—
	7	Ar	—	90	2 ND	—	—

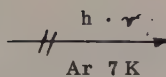
3.3 Photolyse von o-Benzochinon 39



Versuch	Matrix (Ar) Temp. [K]	Photolysedauer		Lampe	Auftauversuche	
		IR	UV		Dauer [min]	Temp. [K]
1	7	40	—	HD	—	—
	7	420	—	2 ND	—	—
	7	90	—	HD	2	80
2	7	25	—	HD	—	—
	7	180	—	2 ND	60	35
	7	—	—	—	600	292
3	7	20	—	HD	—	—
4	7	2	—	HD	—	—
	7	60	—	2 ND	120	293
5	7	46	—	HD	—	—
	7	480	—	2 ND	120	300
6	7	20	—	HD	—	—
	7	60	—	2 ND	60	300
7	7	120	—	2 ND	—	—
8	7	420	—	2 ND	—	—
9	7	600	—	2 ND	120	300

10	7	60	—	HD	100	35-100
11	7	480	—	2 ND	240	293
12	7	480	—	2 ND	120	298
13	7	20	—	HD	—	—
14	7	—	10	HD	—	—
	7	—	120	2 ND	—	—
15	7	—	—	—	—	—
16	7	—	10	HD	—	—
	7	—	60	2 ND	—	—
17	7	—	180	2 ND	—	—
18	7	—	—	—	—	—
19	7	—	35	HD	—	—
20	7	—	60	HD	—	—
	7	—	240	2 ND	—	—
21	7	120	—	HD	—	—
	7	1080	—	2 ND	—	—
—	—	—	—	—	120	298

3.4 Photolyse von unsubstituiertem Tricyclo[4.2.2.0^{2.5}]deca-3,7,9-trien 44



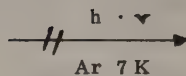
44

Versuch	Matrix (Ar)	Photolysedauer		Lampe	Auftauversuche	
	Temp. [K]	IR	UV		Dauer [min]	Temp. [K]
1	7	600	—	2 ND	—	—
2	7	600	—	HD	—	—

3.5 Photolyse von Benzo-tricyclo[4.2.2.0^{2.5}]deca-3,7,9-trien 46

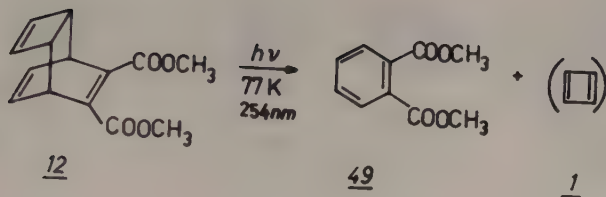


46



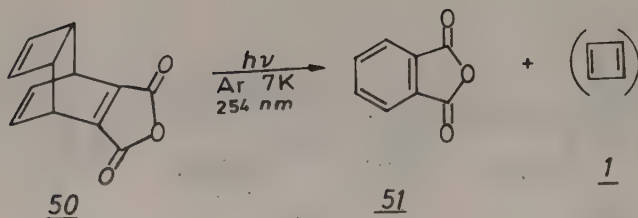
Versuch	Matrix (Ar) Temp. [K]	Photolysedauer		Lampe	Auftauversuche	
		IR	UV [min]		Dauer [min]	Temp. [K]
1	7	600	—	2 ND	—	—
2	7	600	—	HD	—	—

3.6 Photolyse von Tricyclo[4.2.2.0^{2.5}] deca-3,7,9-trien-7,8-dicarbonsäure-
dimethylester 12



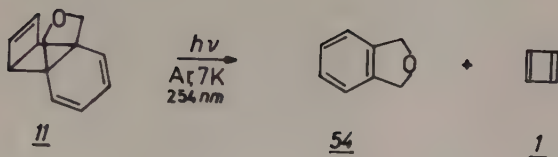
Versuch	Matrix (Ar) Temp. [K]	Photolysedauer		Lampe	Auftauversuche	
		IR [min]	UV		Dauer [min]	Temp. [K]
1	7	480	—	HD	—	—
	7	120	—	2 ND	—	—
2	7	150	—	2 ND	—	—
3	7	465	—	2 ND	15	120
4	7	695	—	HD	—	—
	7	195	—	2 ND	—	—
5	7	600	—	HD	720	298

3.7 Photolyse von Tricyclo[4.2.2.0^{2.5}]deca-3,7,9-trien-7,8-dicarbonsäure-anhydrid 50



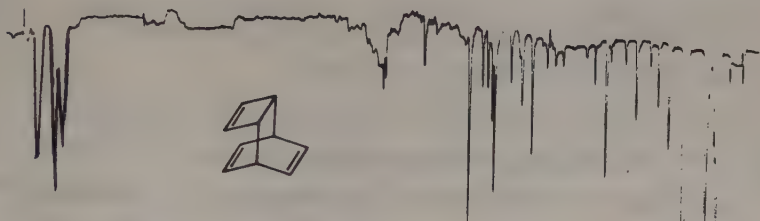
Versuch	Matrix (Ar) Temp. [K]	Photolysedauer IR [min]	UV	Lampe	Auftauversuche Dauer [min]	Temp. [K]
1	7	480	—	HD	—	—
	7	120	—	2 ND	—	—
2	7	150	—	2 ND	—	—
3	7	465	—	2 ND	15	120
4	7	695	—	HD	—	—
	7	195	—	2 ND	—	—
5	7	600	—	HD	720	298

3.8 Photolyse von 12-Oxa-tetracyclo[4.4.3.0^{1.6}.0^{2.5}] trideca-3,7,9-trien 11

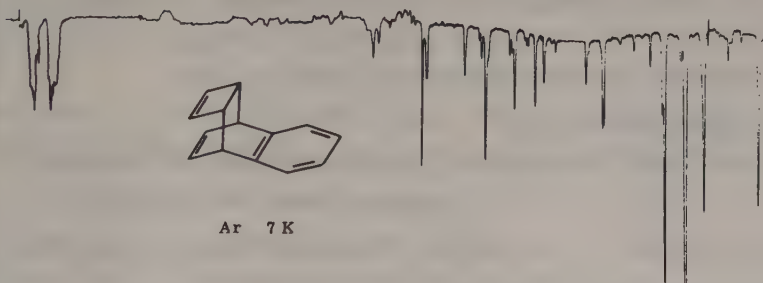


Versuch	Matrix		Photolysedauer		Lampe	Auftauversuche	
	Temp. [K]	Mater.	IR [min]	UV		Dauer [min]	Temp. [K]
1	7	Ar	35	—	2 ND	30	35
2	7	Ar	195	—	2 ND	—	—
3	7	Ar	25	—	2 ND	35	30-40
4	7	Ar	703	—	2 ND	60	100
5	7	Ar	10	—	2 ND	30	32
6	7	CO	20	—	2 ND	—	—
7	7	CO	14	—	2 ND	20	32
8	7	CO/Ar	15	—	2 ND	45	32
9	7	Ar	—	3	2 ND	—	—
10	7	Ar	—	10	2 ND	30	32

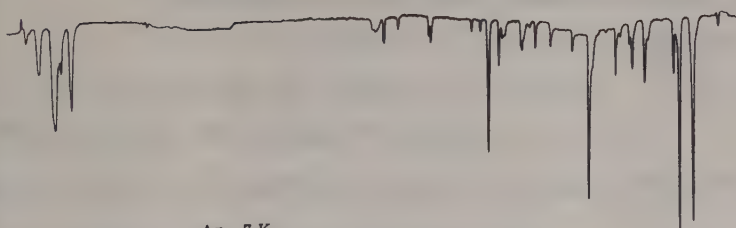
E Spektren



Ar 7 K



Ar 7 K



Ar 7 K

3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 cm⁻¹

F Literaturverzeichnis

- [1] Zusammenfassung: G.Maier, Angew.Chem. 86, 491 (1974);
Angew.Chem.internat.Edit. 13, 425 (1974).
- [2] E.Hückel: Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer
Verbindungen, Verlag Chemie, Berlin 1938.
- [3] M.J.S.Dewar u. G.J.Gleicher: J.Amer.Chem.Soc. 87, 3255 (1965);
a) M.J.S.Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry,
McGraw-Hill, New York 1969;
b) M.J.S.Dewar u. C. de Llano: J.Amer.Chem.Soc. 91, 789 (1969).
c) R.Breslow u. W.Washburn: J.Amer.Chem.Soc. 92, 427 (1970);
d) R.Breslow, R.Grubbs u. S.-I. Murahashi: ibid. 92, 4139 (1970);
e) R.Breslow: Pure Appl.Chem. 28, 111 (1971);
f) R.Breslow: Acc.Chem.Res. 6, 393 (1973).
- [4] a) Zusammenfassung [1];
b) M.P.Cava u. M.J.Mitchell: Cyclobutadiene and Related Compounds.
Academic Press, New York 1967.
- [5] M.J.S.Dewar u. H.W.Kollmar: J.Amer.Chem.Soc. 97, 2933 (1975).
- [6] W.Th.Borden: J.Amer.Chem.Soc. 97, 5968 (1975).
- [7] W.J.Hehre u. J.A.Pople: J.Amer.Chem.Soc. 97, 6941 (1975).
- [8] a) G.Maier u. U.Mende: Angew.Chem. 80, 532 (1968).
b) G.Maier u. U.Mende: Tetrahedron Lett. 1969, 3155.
- [9] A.Alzérecca: Dissertation, Univ.Marburg.
- [10] G.Maier u. A.Alzérecca: Angew.Chem. 85, 1056 (1973);
Angew.Chem.internat.Edit. 12, 1051 (1973).
- [11] S.Masamune, M.Suda, H.Ona u. L.M.Leichter: J.S.C.Chem.Comm. 1972,
1268.
- [12] R.D.Miller u. E.Hedaya: J.Amer.Chem.Soc. 91, 5401 (1969).
- [13] G.Maier u. B.Hoppe: Tetrahedron Lett. 1973, 861;
B.Hoppe: Diplomarbeit, Univ. Karlsruhe, 1970.
B.Hoppe: Dissertation, Univ. Marburg, 1973.

- [14] C.Y.Lin u. A.Krantz: J.C.S.Chem.Comm. 1972, 1111.
- [15] O.L.Chapman, C.L.McIntosh u. J.Pacansky: J.Amer.Chem.Soc. 95, 614 (1973).
- [16] E.J.Corey u. J.Streith: J.Amer.Chem.Soc. 86, 950 (1964).
- [17] a) A.Krantz, C.Y.Lin u. M.D.Newton: J.Amer.Chem.Soc. 95, 2744 (1973).
b) O.L.Chapman, D.De La Cruz, R.Roth u. J.Pacansky: J.Amer.Chem.Soc. 95, 1337 (1973).
- [18] G.Maier, W.Mayer, C.Haacke u. R.Askani: Angew.Chem. 85, 1057 (1973); Angew.Chem.internat.Edit. 12, 1016 (1973).
- [19] a) I.Norman u. G.Porter: Nature 174, 508 (1954);
b) E.D.Becker z. G.C.Pimentel: J.Chem.Phys. 25, 224 (1956);
c) G.C.Pimentel: Spectrochim.Acta 12, 94 (1958); Pure Appl.Chem. 4, 61 (1962);
d) B.Meyer: Low Temperature Spectroscopy, Elsevier, New York 1971;
e) H.Hallam: Vibrational Spectroscopy of Trapped Species, Wiley, New York 1972.
- [20] a) W.L.S.Andrews u. G.C.Pimentel: J.Chem.Phys. 44, 2361 (1966);
b) L.Andrews: J.Phys.Chem. 73, 3922 (1969);
c) R.E.Hornig u. H.O.Hook: R.C.A.Review 21, 360 (1969);
d) R.D.Sprately u. G.C.Pimentel: J.Amer.Chem.Soc. 88, 2394 (1966);
e) R.F.Porter u. R.C.Schoonmaker: Phys.Chem. 62, 237 (1958).
- [21] H.E.Hallam: in "Molecular Spectroscopy", Proceedings of Petroleum Hydrocarbon Research Conference, Institute of Petroleum, London (1968), S. 329.
- [22] O.L.Chapman: Pure and Appl.Chem. 40, 511 (1974).
- [23] O.L.Chapman u. C.L.McIntosh: J.C.S.Chem.Comm. 1971.
- [24] R.C.De Selms u. W.R.Schleigh: Synthesis 1973, 614.
- [25] R.Brockhaus: Liebigs Ann.Chem. 712, 214 (1968).
- [26] E.Vedejs: Chem. Comm. 1971, 536.
- [27] E.Vedejs u. R.A.Shepherd: Tetrahedron Lett. 1970, 1863.

- [28] F.Nelsen u. J.P.Gillespie: Tetrahedron Lett. 1969, 5059.
- [29] H.D.Martin u. M.Hekman: Synthesis 1973, 667.
- [30] Persönliche Mitteilung R.Sustmann, Organisch-Chemisches Institut
der Univ. Münster.
- [31] G.Maier u. W.Sauer: Angew.Chem. 87, 675 (1975);
Angew.Chem.internat.Edit. 14, 648 (1975).
- [32] G.C.Pimentel: Angew.Chem. 87, 220 (1975).

Lebenslauf

Hans-Georg Hartan, geb. am 18. Januar 1944 in Salzburg (Österreich)

Eltern: Ministerialdirigent a.D. Hans Hartan und Berta, geb. Pöhlmann

1950-1958: Besuch der Volksschule in Bonn

1958-1960: Besuch der Gewerbeoberschule in Bonn

1960-1965: Chemielaborantenlehre in der Firma Dr. L. C. Marquart GmbH,
in Bonn-Beuel

1965-1967: Ableistung des Wehrdienstes

1967-1971: Studium an der Staatlichen Ingenieurschule, Abtl. Chemie,
in Jülich

WS 1970/71: Ingenieurarbeit und Abschlußprüfung. Erlangung der
allg. Hochschulreife

SS 1971-SS 1973: Studium im Fach Chemie an der Technischen Universität Berlin

SS 1973-WS 1973/
1974: Anfertigung der Diplom-Arbeit, Diplom-Hauptprüfung

Sept. 1973: Beginn der Doktorarbeit unter der Leitung von Herrn
Prof. Dr. G. Maier an der Universität Marburg.

